

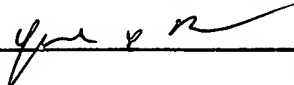
Date of Deposit February 12, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service Express Mail Post Office to Addressee service under 37 CFR1.10 on the date indicated above and is addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

1

明細書

Name: Yue x Ruan  
(typed or printed) 有機金属錯体、前記錯体を用いた電界発光材料、

Signature  および前記錯体を用いた電界発光素子

5

### 技術分野

- 本発明は、新規な有機金属錯体に関する。特に、三重項励起状態を発光に変換できる有機金属錯体に関する。また本発明は、前記有機金属錯体を用いた電界発光材料に関する。さらに本発明は、陽極と、陰極と、電界を加える
- 10 ことで発光が得られる有機化合物を含む層(以下、「電界発光層」と記す)と、を有する電界発光素子であって、前記有機金属錯体を用いた電界発光素子に関する。

### 背景技術

- 15 有機化合物(有機分子)は、光を吸収するとエネルギーを持った状態(励起状態)となる。この励起状態を経由することにより、種々の反応(光化学反応)を起こす場合や発光(ルミネッセンス)を生じる場合があり、様々な応用がなされている。

- 光化学反応の一例として、一重項酸素の不飽和有機分子との反応(酸素付
- 20 加)がある(例えば、非特許文献1参照)。酸素分子は基底状態が三重項状態であるため、一重項状態の酸素(一重項酸素)は直接の光励起では生成しない。しかしながら、他の三重項励起分子の存在下においては一重項酸素が生

成し、酸素付加反応に至ることができる。この時、前述の三重項励起分子を形成できる化合物は、光増感剤と呼ばれる。

(非特許文献1) 井上晴夫、外3名、基礎化学コース 光化学I (丸善株式会社)、106-110

- 5     このように、一重項酸素を生成するためには、三重項励起分子を光励起で形成できる光増感剤が必要である。しかしながら、通常の有機化合物は基底状態が一重項状態であるため、三重項励起状態への光励起は禁制遷移となり、三重項励起分子は生じにくい(通常は一重項励起分子が生じる)。したがって、このような光増感剤としては、一重項励起状態から三重項励起状態への項間
- 10  交差を起こしやすい化合物(あるいは、直接三重項励起状態へ光励起されるという禁制遷移を許容する化合物)が求められている。言い換えれば、そのような化合物は光増感剤としての利用が可能であり、有益と言える。

- また、そのような化合物は、しばしば燐光を放出することがある。燐光とは多重度の異なるエネルギー間の遷移によって生じる発光のことであり、通常
- 15  常の有機化合物では三重項励起状態から一重項基底状態へ戻る際に生じる発光のことをさす(これに対し、一重項励起状態から一重項基底状態へ戻る際の発光は、蛍光と呼ばれる)。燐光を放出できる化合物、すなわち三重項励起状態を発光に変換できる化合物(以下では、「燐光性化合物」と記す)の応用分野としては、発光性の化合物として有機化合物を用いた電界発光素子が
- 20  げられる。

この電界発光素子は、薄型軽量・高速応答性・直流低電圧駆動などの特性から、次世代のフラットパネルディスプレイ素子として注目されているデバ

イスである。また、自発光型であり視野角が広いことから、視認性も比較的良好であり、携帯機器の表示画面に用いる素子として有効と考えられている。

有機化合物を発光体として用いる場合、電界発光素子の発光機構はキャリア注入型である。すなわち、電極間に電界発光層を挟んで電圧を印加することにより、陰極から注入された電子および陽極から注入されたホールが電界発光層中で再結合して励起分子を形成し、その励起分子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光する。

そして、励起分子の種類としては、先に述べた光励起の場合と同様、一重項励起状態 ( $S^*$ ) と三重項励起状態 ( $T^*$ ) が可能である。また、電界発光素子におけるその統計的な生成比率は、 $S^* : T^* = 1 : 3$  であると考えられている (例えば、非特許文献 2 参照)。

(非特許文献 2) 筒井哲夫、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 第 3 回講習会テキスト、31-37 (1993)

しかしながら、一般的な有機化合物は室温において、三重項励起状態からの発光 (燐光) は観測されず、通常は一重項励起状態からの発光 (蛍光) のみが観測される。有機化合物の基底状態は通常、一重項基底状態 ( $S_0$ ) であるため、 $T^* \rightarrow S_0$  遷移 (燐光過程) は強度の禁制遷移となり、 $S^* \rightarrow S_0$  遷移 (蛍光過程) は許容遷移となるからである。

したがって、電界発光素子における内部量子効率 (注入したキャリアに対して発生するフォトンの割合) の理論的限界は、 $S^* : T^* = 1 : 3$  であることを根拠に 25% とされていた。

ところが、上述した燐光性化合物を用いれば、 $T^* \rightarrow S_0$  遷移 (燐光過程)

が許容されるため、内部量子効率は75～100%にまで理論上は可能となる。つまり、従来の3～4倍の発光効率が可能となる。実際、燐光性化合物を用いた電界発光素子が相次いで発表され、その発光効率の高さが注目されている（例えば、非特許文献3、非特許文献4参照）。

- 5      （非特許文献3）D. F. オブライエン、外3名、アプライド フィジクス レターズ、vol. 74、No. 3、442-444（1999）

（非特許文献4）テツオ ツツイ、外8名、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、vol. 38、L1502-L1504（1999）

- 10      非特許文献3では白金を中心金属とするポルフィリン錯体を、非特許文献4ではイリジウムを中心金属とする有機金属錯体を用いており、いずれの錯体も燐光性化合物である。

- また、イリジウムを中心金属とする有機金属錯体（以下、「イリジウム錯体」と記す）を含む層と、公知の蛍光性化合物であるDCM2を含む層とを交互に積層することにより、イリジウム錯体で生成した三重項励起エネルギーをDCM2に移動させ、DCM2の発光に寄与させることもできる（例えば、非特許文献5参照）。この場合、DCM2の一重項励起状態の量（通常であれば25%以下）は、通常に比べて増幅されるため、DCM2の発光効率は増大する。これはいわば、燐光性化合物であるイリジウム錯体の増感作用とも
- 15      に積層することにより、イリジウム錯体で生成した三重項励起エネルギーをDCM2に移動させ、DCM2の発光に寄与させることもできる（例えば、非特許文献5参照）。この場合、DCM2の一重項励起状態の量（通常であれば25%以下）は、通常に比べて増幅されるため、DCM2の発光効率は増大する。これはいわば、燐光性化合物であるイリジウム錯体の増感作用とも
- 20      言える。

（非特許文献5）M. A. バルド、外2名、ネイチャー（ロンドン）、vol. 403、750-753（2000）

非特許文献 3 ～ 非特許文献 5 に示されるとおり、燐光性化合物を用いた電界発光素子は、従来よりも高い発光効率を達成できる（つまり、少ない電流で高い輝度を達成できる）。したがって、燐光性化合物を用いた電界発光素子は、高輝度発光・高発光効率を達成するための手法として、今後の開発において大きなウェートを占めるものと考えられる。

以上のように、燐光性化合物は項間交差を起こしやすく、なおかつ三重項励起状態からの発光（燐光）を生じやすいため、光増感剤としての利用や、燐光材料としての電界発光素子への適用が有用であり、期待されている化合物であるが、その数は少ないのが現状である。

- 10 数少ない燐光性化合物の中で、非特許文献 4 や非特許文献 5 で用いられているイリジウム錯体は、オルトメタル錯体と呼ばれる有機金属錯体の一種である。この錯体は燐光寿命が数百ナノ秒であり、また、燐光量子収率も高いことから、上述のポルフィリン錯体に比べると輝度の上昇に伴う効率の低下が小さいため、電界発光素子において有効である。その意味でも、このよう
- 15 な有機金属錯体は、三重項励起状態への直接光励起や項間交差を起こしやすい化合物、しいては燐光性化合物を合成するための一つの指針である。

- 非特許文献 4 や非特許文献 5 で用いられているイリジウム錯体の配位子の構造は比較的単純であり、色純度の良い緑色発光を示すが、発光色を他の色に変えるためには配位子の構造を変える必要がある。例えば、非特許文献 6
- 20 では、種々の配位子およびその配位子を用いたイリジウム錯体が合成されており、いくつかの発光色を実現している。

（非特許文献 6）M. トンプソン、外 10 名、第 10 回 インターナショ

ナル ワークショップ オン インオーガニック アンド オーガニック  
エレクトロルミネッセンス (EL ' 00)、35-38

しかしながら、これらの配位子はそのほとんどが中心金属と5員環を形成  
5 できるものに限られており、その中から適した発光色を探索しているのが現  
状である。つまり、適用できる配位子の種類がまだ少ないという問題がある。

また、それらの配位子の多くは合成が困難、あるいは合成に要するステッ  
プ数が多いため、材料自体のコスト上昇にもつながる。コストの観点で言え  
ば、有機金属錯体自体の収率も重要である。

10 さらに、有機金属錯体は一般的に分解しやすく、分解しにくいものでも分  
解温度は決して高くはない。つまり、耐熱性に乏しいため、電界発光素子の  
ような電子デバイスに応用する際には問題となる。

以上のことから、容易に合成できる配位子が適用でき、収率良く合成でき  
る上に、耐熱性にも優れた有機金属錯体が求められている。そのような有機  
15 金属錯体を合成することにより、安価で耐熱性の高い光増感剤や燐光材料な  
どが得られるためである。

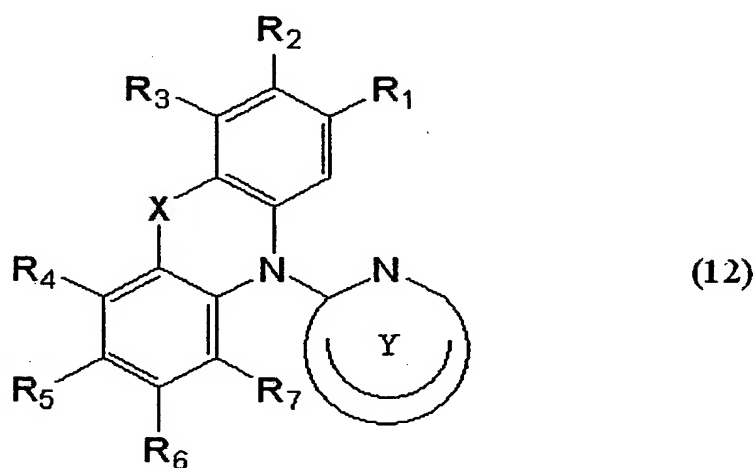
そこで本発明では、合成の容易な配位子を用いて収率良く得られる新規な  
有機金属錯体を提供することを課題とする。また特に、耐熱性に優れた新規  
な有機金属錯体を提供することを課題とする。

20 また、前記有機金属錯体を用いて電界発光素子を作製することにより、発  
光効率の高い電界発光素子を提供することを課題とする。さらには前記電界  
発光素子を用いて発光装置を作製することにより、消費電力の低い発光装置

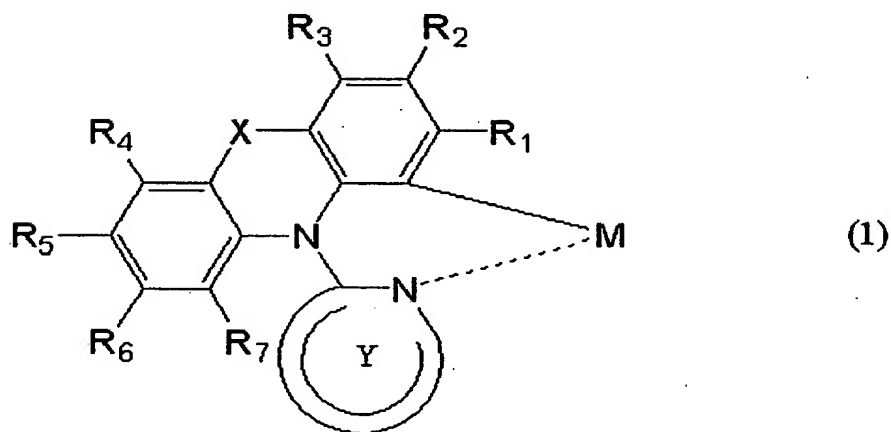
を提供することを課題とする。

### 発明の開示

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（12）に示す配位子を  
5 中心金属原料とシクロメタル化反応させることにより、中心金属と6員環を  
形成する有機金属錯体を合成できることを発見した。



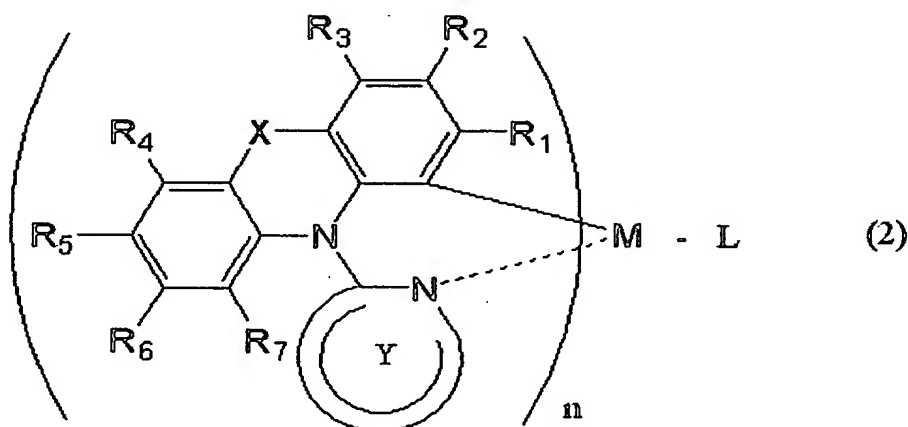
したがって本発明の構成は、下記一般式（1）で表される部分構造を有  
する有機金属錯体を提供するものである。



（R 1～R 7はそれぞれ同一でも異なっても良く、水素原子、またはハ  
ロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、

- またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、
- 5 R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。またXは、酸素原子または硫黄原子を表す。またYは、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環残基を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表す。)

また本発明の他の構成は、下記一般式(2)の有機金属錯体を提供するものである。



10

- (R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>はそれぞれ同一でも異なっても良く、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、
- 15 または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。またXは、

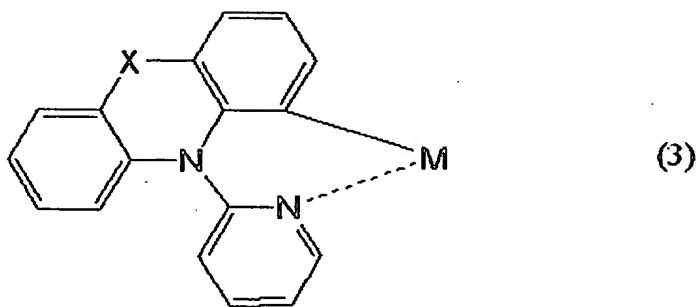


酸素原子または硫黄原子を表す。またYは、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環残基を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表し、前記Mが第9族原子の場合は $n = 2$ 、第10族原子の場合は $n = 1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、  
 5 またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

これらの有機金属錯体は、上記一般式(12)で表される配位子が極めて容易に合成できるため、安価に合成できる利点がある。また、収率も良好で  
 10 ある。

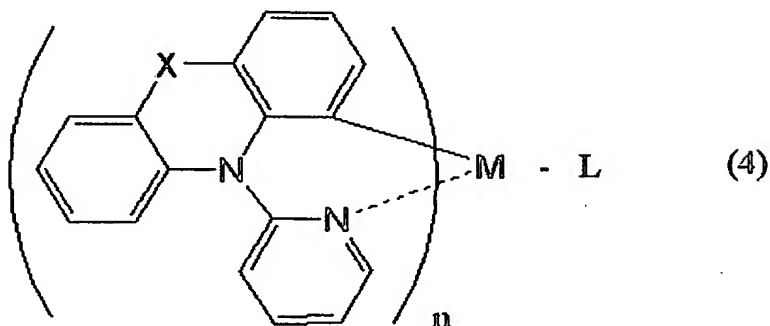
この時、上記一般式(1)および(2)中の複素環残基Yとしては、立体構造的な観点から、2-ピリジル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基などの5員環または6員環からなる複素環残基であることが好ましい。特に、2-ピリジル基は合成が容易であり好ましい。

15 また、本発明のより好ましい構成は、下記一般式(3)で表される部分構造を有する有機金属錯体を提供するものである。



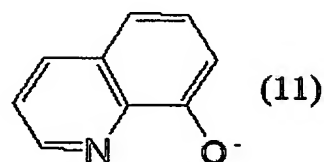
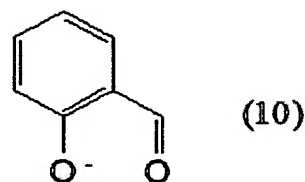
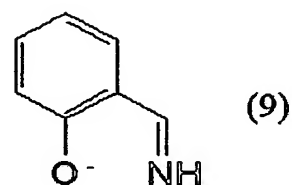
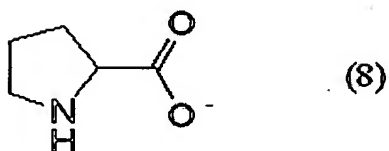
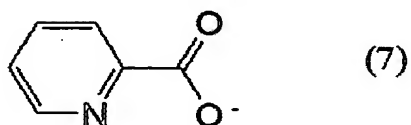
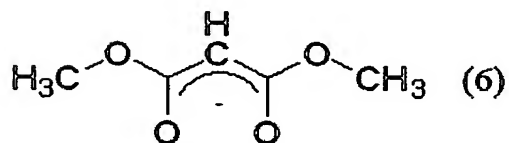
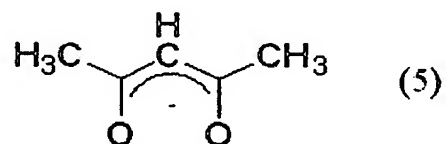
(Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表す。)

さらに、本発明のより好ましい他の構成は、下記一般式（４）で表される有機金属錯体を提供するものである。



- （Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表し、前記Mが第9族原子の場合は $n = 2$ 、第10族原子の場合は $n = 1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。）
- 10 さらに本発明者らは、本発明の有機金属錯体が燐光発光できることを見出した。ここで、より効率よく燐光発光を得るためには、重原子効果の観点から中心金属としては重い金属の方が好ましい。したがって本発明では、中心金属がイリジウム原子または白金原子であることを特徴とする。一方、上述のXは、酸素の方がより好ましい。
- 15 また、上記一般式（2）または上記一般式（4）において、配位子Lは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれか

であれば何でもよいが、以下の構造式 (5) ~ (11) に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかが好ましい。これらのモノアニオン性の二座キレート配位子は、配位能力が高く、また、安価に入手することができるため、有効である。



5

ところで、本発明の有機金属錯体は、三重項励起状態を発光に変換することが可能であるため、電界発光素子に適用することにより素子の高効率化が可能となり、非常に有効である。したがって本発明では、本発明の有機金属錯体を用いた電界発光素子も含むものとする。

10 この時、本発明の有機金属錯体は、非特許文献5で述べられたような増感作用を引き起こすための物質として、あるいはホール輸送層等のキャリア輸

送層における物質として用いてもよいが、発光体としての利用法が発光効率の面で効果的である。したがって本発明では、本発明の有機金属錯体を発光体として用いた電界発光素子を特徴とする。

5    なお、このようにして得られた本発明の電界発光素子は高い発光効率を実現できるため、これを発光素子として用いた発光装置は、低消費電力を実現できる。したがって本発明では、本発明の電界発光素子を用いた発光装置も含むものとする。

        なお、本明細書中における発光装置とは、発光素子として電界発光素子を用いた画像表示デバイスもしくは発光デバイスを指す。また、電界発光素子  
10    にコネクタ、例えば異方導電性フィルム（FPC：Flexible Printed Circuit）もしくはTAB（Tape Automated Bonding）テープもしくはTCP（Tape Carrier Package）が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または電界発光素子にCO  
15    G（Chip On Glass）方式によりIC（集積回路）が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

#### 図面の簡単な説明

        図1は、実施の形態1における電界発光素子の素子構造を説明する図である。  
20    図2は、実施の形態2における電界発光素子の素子構造を説明する図である。  
        図3は、実施の形態3における電界発光素子の素子構造を説明する図である。  
        図4は、発光装置について説明する図である。

図5は、電気器具について説明する図である。

図6は、本発明の有機金属錯体のUV-Vis吸収スペクトルを示す図である。

図7は、本発明の有機金属錯体の発光スペクトルを示す図である。

5 図8は、本発明の有機金属錯体のUV-Vis吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

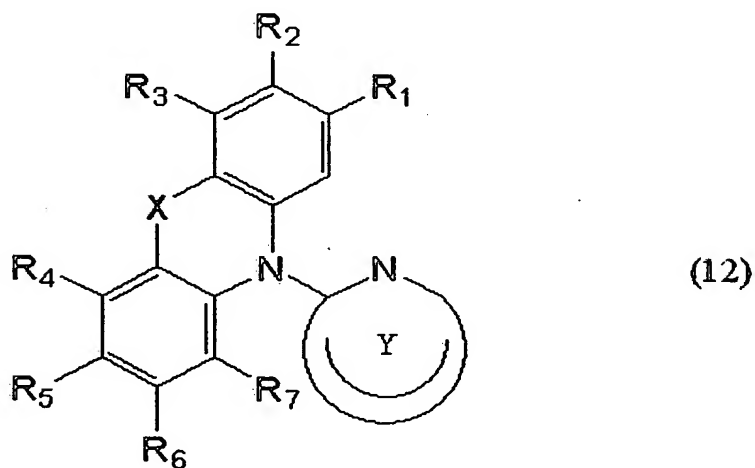
図9は、本発明の有機金属錯体のUV-Vis吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

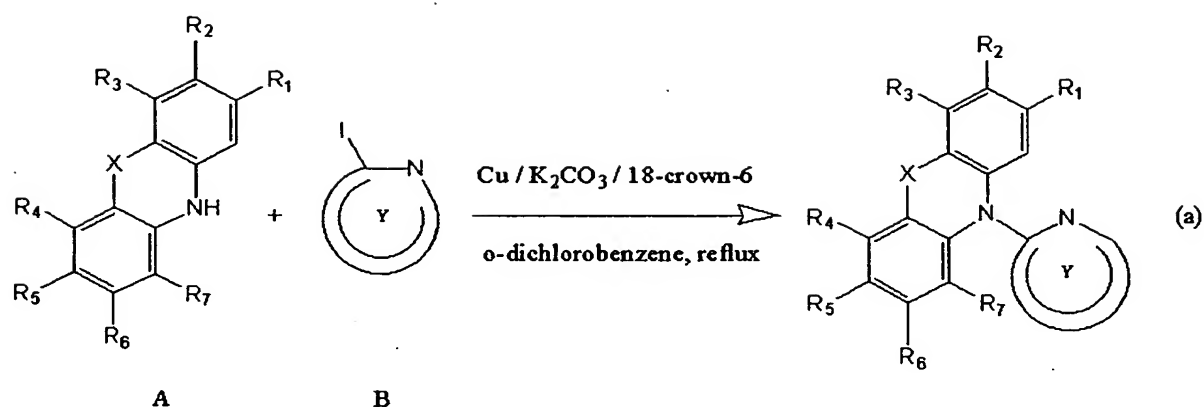
図10は、本発明の電界発光素子の特性を示す図である。

10 図11は、本発明の電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

下記一般式(12)で表される配位子は、例えば、フェノチアジン誘導体Aと複素環化合物のヨード化物Bとを反応させる下記合成スキーム(a)により合成することができる。ただし、合成手法はこれに限定されることはない。





- なお、上記一般式（12）においては、R1～R7はそれぞれ同一でも異なっても良く、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、
- 5 またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R1とR2、R2とR3、R4とR5、R5とR6はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。
- 10 この時、低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基などがあり、炭素数が1～6のものが好ましい。また、トリフルオロメチル基のようなハロゲン化アルキル基や、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基であってもよい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エ
- 15 トキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキソキシ基などがあり、炭素数が1～6のものが好ましい。アシル基としては、アセチル基などが可能である。

- ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などがあり、アルキル鎖の炭素数が1～4のものが好ましい。ジアリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ビス( $\alpha$ -ナフチル)アミノ基などがあり、ビス(m-トリル)アミノ基のような置換アリールアミノ基であってもよい。
- 5 ビニル基としては、ジフェニルビニル基のような置換基を有するビニル基であってもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの無置換アリール基の他、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フルオロフェニル基などの置換アリール基であってもよい。複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、
- 10 チエニル基などがある。

また、上記一般式(12)においては、Xは酸素原子または硫黄原子を表す。また、複素環残基Yとしては、2-ベンゾオキサゾリル基のような多環式基でもよいが、金属への配位を妨げずに配位しやすい立体構造を考慮すると、5員環または6員環の複素環残基が好ましい。具体的には、2-ピリジ

15 ル基、4-ピリミジル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基などである。

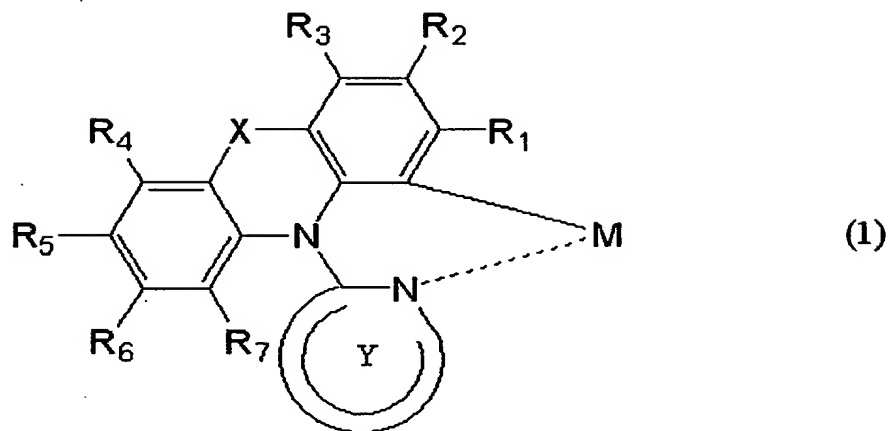
上記一般式(12)で表される配位子のより具体的な例としては、10-(2-ピリジル)フェノチアジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ジメチルフェノチアジン、10-(2-ピリジル)-4,6-ジメチルフェノチ

20 アジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ジメトキシフェノチアジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ビス(ジフェニルアミノ)フェノチアジ

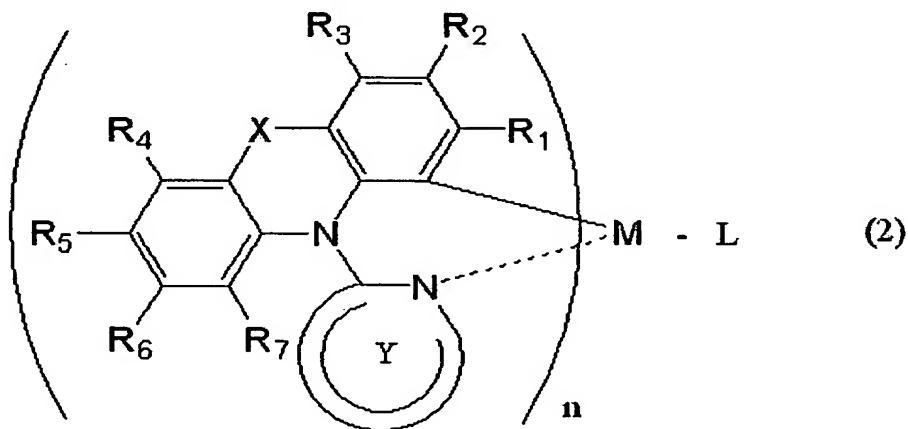
ン、10-(2-ピリジル)-3,7-ビス(ジフェニルビニル)フェノチアジン、10-(2-ピリジル)-ジベンゾ[c][h]-フェノチアジン、10-(2-オキサゾリル)フェノチアジン、10-(2-チアゾリル)フェノチアジン、10-(2-ピリジル)フェノキサジン、10-(2-ピリ  
 5 ジル)-3,7-ジメチルフェノキサジン、10-(2-ピリジル)-4,6-ジメチルフェノキサジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ジメトキシフェノキサジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ビス(ジメチルアミノ)フェノキサジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ビス(ジフェニルアミノ)フェノキサジン、10-(2-ピリジル)-3,7-ビス(ジフェ  
 10 ニルビニル)フェノキサジン、10-(2-ピリジル)-ジベンゾ[c][h]-フェノキサジン、10-(2-オキサゾリル)フェノキサジン、10-(2-チアゾリル)フェノキサジン、などがあるが、本発明ではこれらに限定されることはない。

次に、上述のような配位子(12)を用いて、下記一般式(1)で表される部分構造を有する本発明の有機金属錯体を形成する。なお、下記一般式(1)  
 15 におけるR1~R7、X、Yは、先に述べた配位子の一般式(12)におけるR1~R7、X、Yと同一のものである。またMは、第9族原子または第10族原子を表し、具体的には、白金原子やイリジウム原子などである。



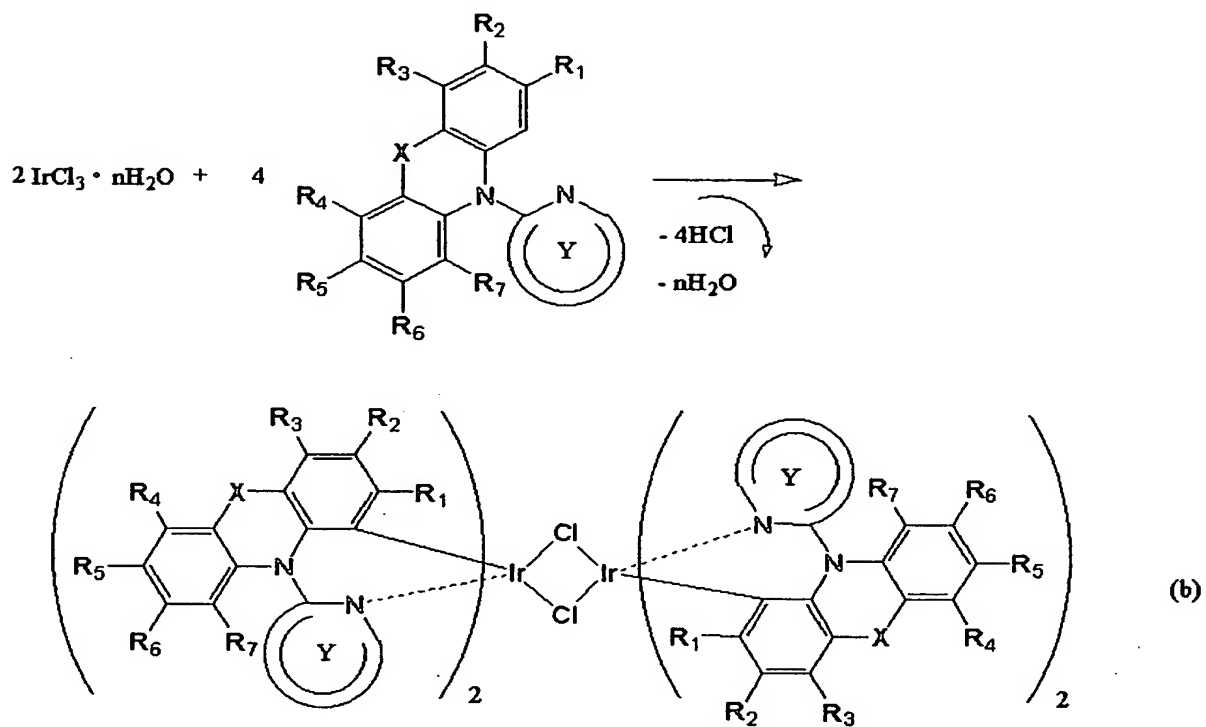


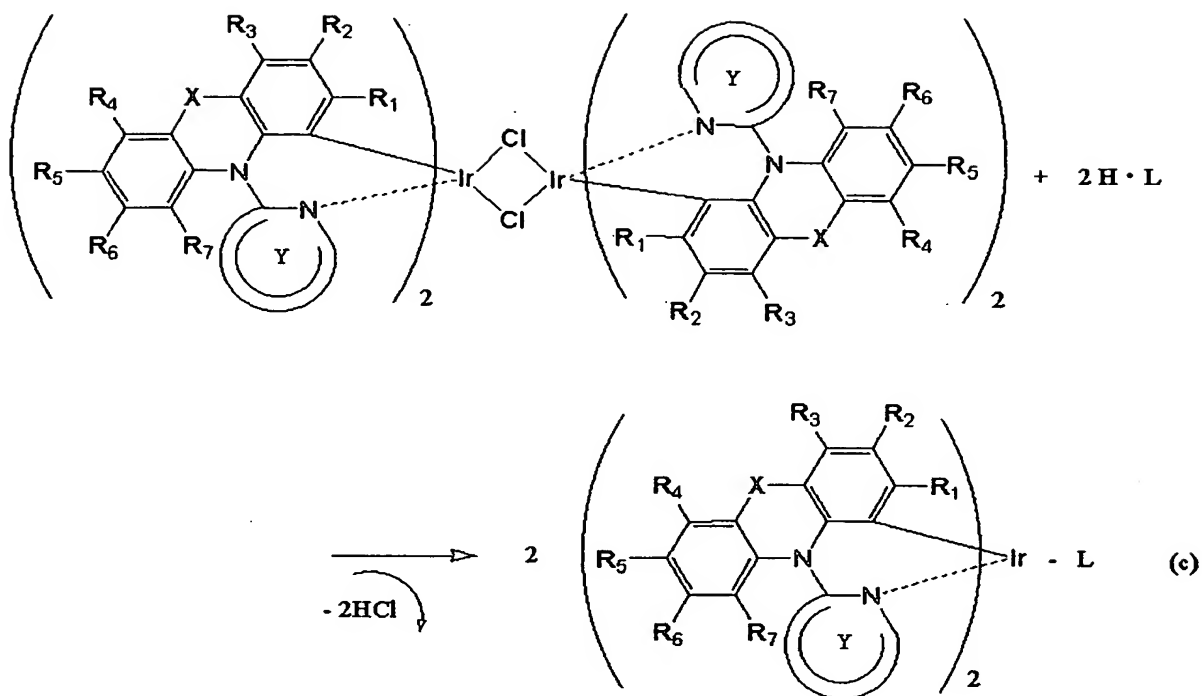
以下ではその一例として、二座キレート配位子Lを用いた下記一般式(2)で表される本発明の有機金属錯体の形成について説明する。なお、下記一般式(2)におけるR1～R7、X、Yは、先に述べた配位子の一般式(1)におけるR1～R7、X、Yと同一のものである。またMは、第9族原子または第10族原子を表し、具体的には、白金原子やイリジウム原子などである。なお、前記Mが第9族原子の場合は $n = 2$ 、第10族原子の場合は $n = 1$ となる。



この時のシクロメタル化反応としては、公知の合成法を用いればよい。例えば、イリジウムを中心金属とする本発明の有機金属錯体を合成する際は、中心金属原料として塩化イリジウムの水和物を用い、上記一般式(1)の

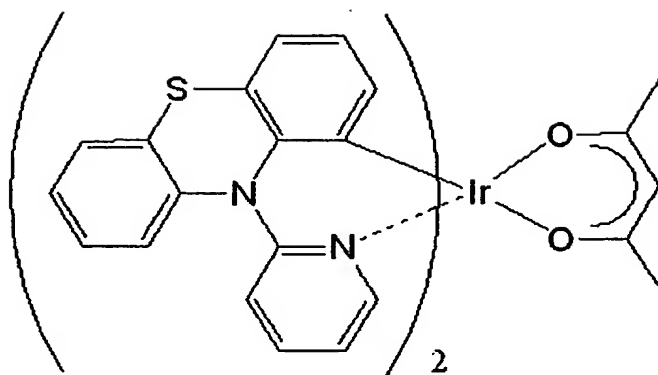
配位子と混合して窒素雰囲気下にて加熱還流することにより、まず塩素架橋の複核錯体を合成する（下記合成スキーム（b））。次に、得られた前記複核錯体と二座キレート配位子Lとを混合して窒素雰囲気下にて還流することにより、塩素架橋を二座キレート配位子Lで切断し、本発明の有機金属錯体を得る（下記合成スキーム（c））。



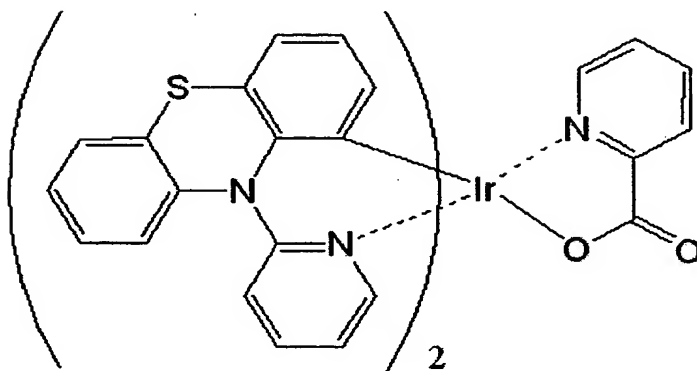


なお L は、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配  
 位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、  
 またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、  
 5 のいずれかを表し、具体的には、アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、ピ  
 コリン酸、プロリン、サリチリデンアミン、サリチルアルデヒド、8-キノ  
 リノールなどである。

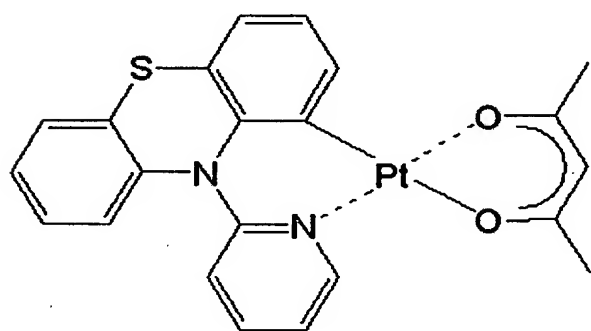
このようにして得られる本発明の有機金属錯体の具体例としては、例えば  
 下記構造式 (13) ~ (20) などがある。ただし、本発明の有機金属錯体  
 10 はこれらに限定されるものではない。なお、構造式 (16) および (20)  
 ではトランス型を開示しているが、シス型であってもよい。



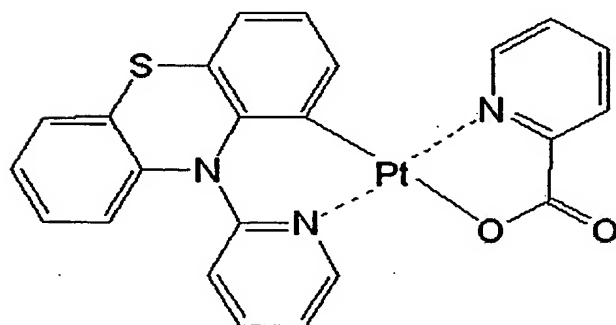
(13)



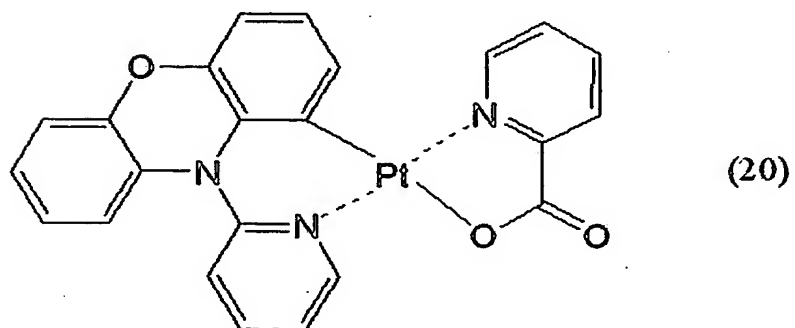
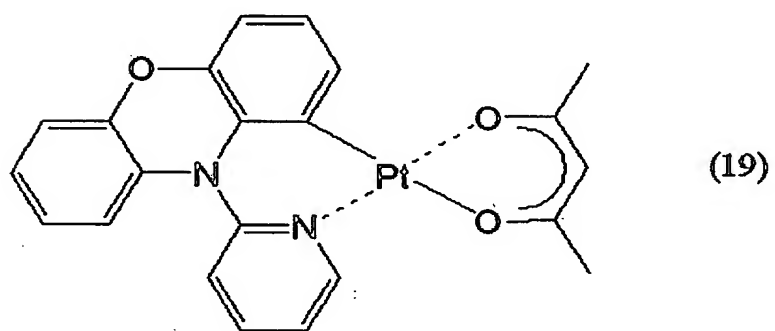
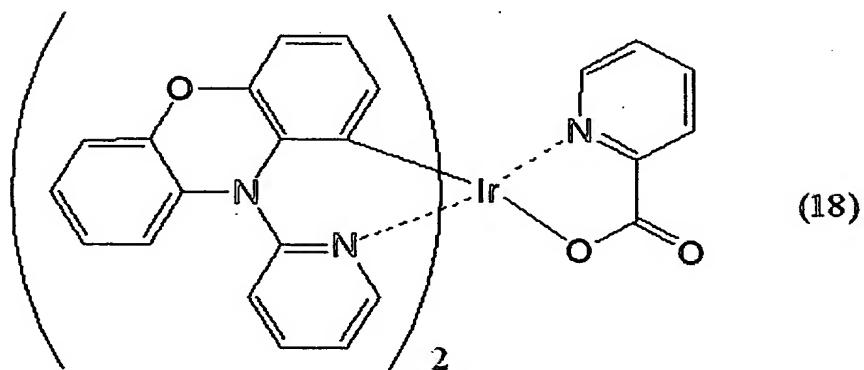
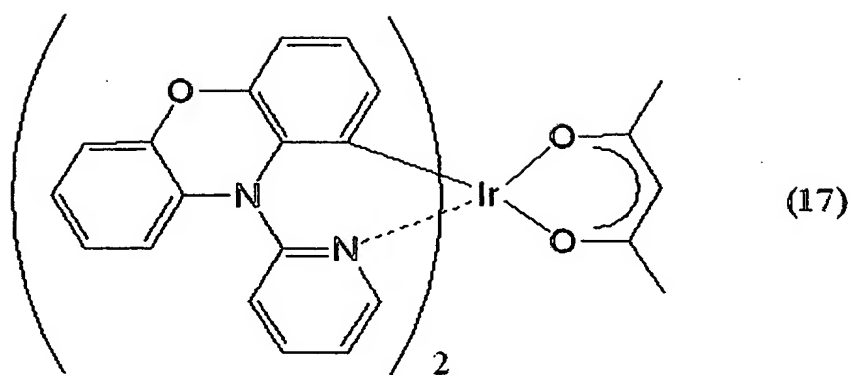
(14)



(15)

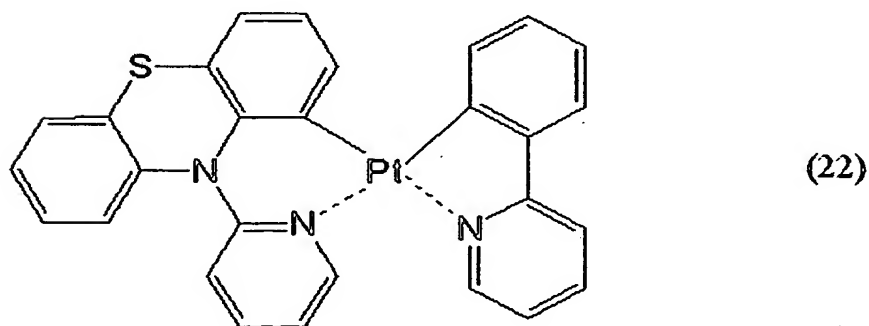
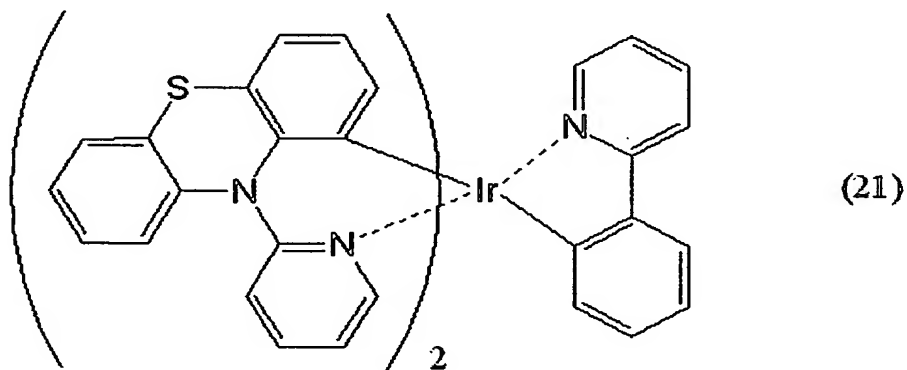


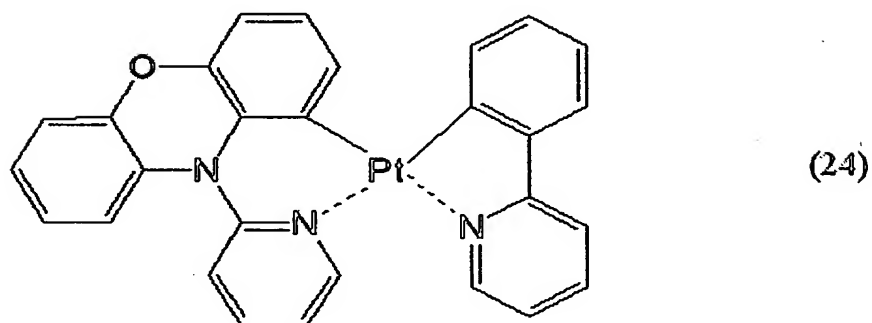
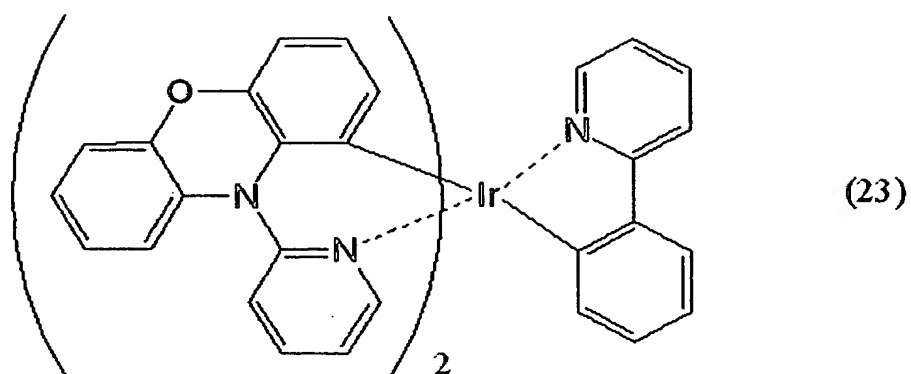
(16)



以上では二座キレート配位子Lを用いた構成の一例を例示したが、本発明の有機金属錯体はこれらに限定されることはない。

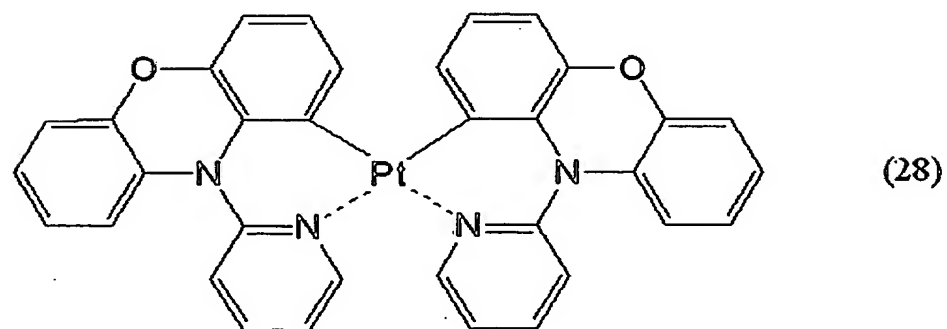
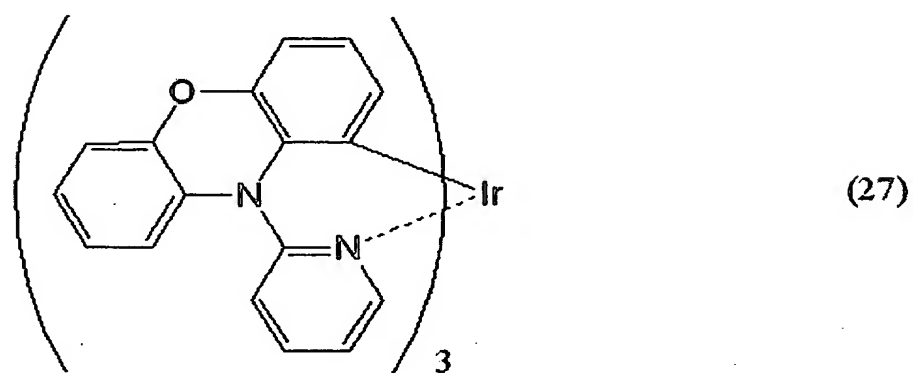
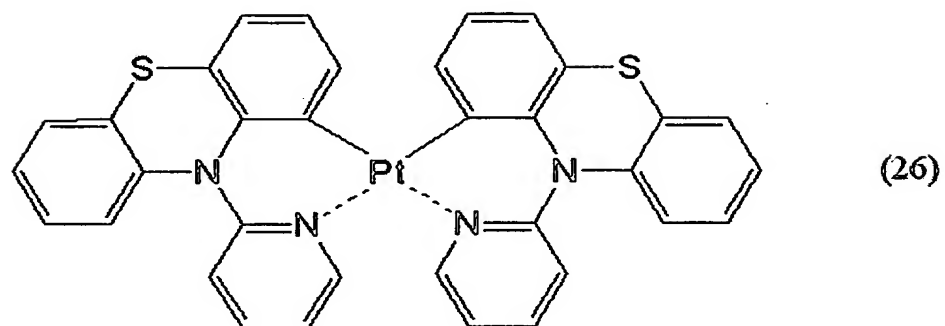
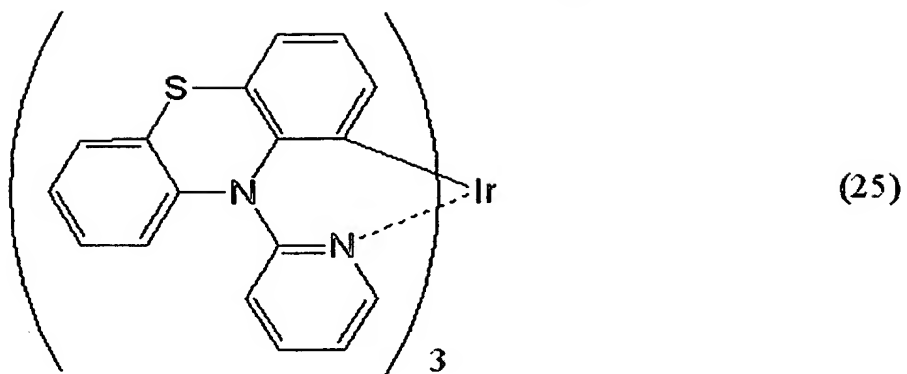
例えば、以下の構造式(21)～(24)で表されるように、上述の二座キレート配位子Lの代わりにオルトメタル化する配位子((構造式(21)～(24)においては2-フェニルピリジン)を用いた構成としてもよい。これらの有機金属錯体は、上述した反応式(c)の生成物を經由して合成することができる。例えば構造式(21)の有機金属錯体は、上述した構造式(13)と2-フェニルピリジンとを反応させることによって得ることができる。なお、白金のシクロメタル錯体においてはシス型を形成する場合が多いため、構造式(22)および(24)ではシス型を開示しているが、トランス型であってもよい。





あるいはまた、以下の構造式（25）～（28）で表されるように、同一の配位子を用いた構成としてもよい。これらの有機金属錯体に関しても、

5 上述した反応式（c）の生成物を經由して合成することができる。例えば構造式（25）の有機金属錯体は、上述した構造式（13）と10-（2-ピリジル）フェノチアジンとを反応させることによって得ることができる。なお、白金のシクロメタル錯体においてはシス型を形成する場合が多いため、構造式（26）および（28）ではシス型を開示しているが、トランス型で



5 以上で述べた本発明の有機金属錯体は、光増感剤や燐光材料として用いる



ことができるが、以下では、電界発光素子に適用する形態について述べる。

本発明における電界発光素子は、基本的には、一对の電極（陽極及び陰極）間に上述した本発明の有機金属錯体を含む電界発光層（少なくとも発光層を含み、かつ、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、ホールブロッキング層、  
5 電子輸送層、電子注入層から選ばれる一つまたは複数の層からなる）を挟持した素子構成である。

また、電界発光層に用いる本発明の有機金属錯体以外の材料としては、公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、電界発光層を形成する材料には、有機化合物材  
10 料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。

以下では、本発明の電界発光素子の実施形態について、詳細に説明する。

#### [実施の形態 1]

本実施の形態 1 では、本発明の有機金属錯体を含む発光層と、低分子系材  
15 料からなるホール注入層、ホール輸送層、ホールブロッキング層および電子輸送層を有する電界発光素子の素子構成について図 1 を用いて説明する。

図 1 では、基板 1 0 0 上に第 1 の電極 1 0 1 が形成され、第 1 の電極 1 0 1 上に電界発光層 1 0 2 が形成され、その上に第 2 の電極 1 0 3 が形成された構造を有する。

20 なお、ここで基板 1 0 0 に用いる材料としては、従来の電界発光素子に用いられているものであれば良く、例えば、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

また、本実施の形態 1 における第 1 の電極 101 は陽極として機能し、第 2 の電極 103 は陰極として機能する。

すなわち第 1 の電極 101 は陽極材料で形成され、ここで用いることのできる陽極材料としては、仕事関数の大きい（仕事関数 4.0 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化インジウムに 2～20% の酸化亜鉛 (ZnO) を混合した IZO (Indium Zinc Oxide) の他、金 (Au)、白金 (Pt)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、または金属材料の窒化物 (TiN) 等を用いることができる。

一方、第 2 の電極 103 の形成に用いられる陰極材料としては、仕事関数の小さい（仕事関数 3.8 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陰極材料の具体例としては、元素周期表の 1 族または 2 族に属する元素、すなわち Li や Cs 等のアルカリ金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg:Ag、Al:Li) や化合物 (LiF、CsF、CaF<sub>2</sub>) の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO 等の金属（合金を含む）との積層により形成することもできる。

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ第 1 の電極 101 及び第 2 の電極

103を形成する。膜厚は、10～500nmとするのが好ましい。

また、本発明の電界発光素子において、電界発光層におけるキャリアの再結合により生じる光は、第1の電極101または第2の電極103の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、第1の電極101  
5 から光を出射させる場合には、第1の電極101を透光性の材料で形成することとし、第2の電極103側から光を出射させる場合には、第2の電極103を透光性の材料で形成することとする。

また、電界発光層102は複数の層を積層することにより形成されるが、本実施の形態1では、ホール注入層111、ホール輸送層112、発光層1  
10 13、ホールブロッキング層114、および電子輸送層115を積層することにより形成される。

ホール注入層111を形成するホール注入材料としては、フタロシアニン系の化合物が有効である。例えば、フタロシアニン（略称： $H_2Pc$ ）、銅フタロシアニン（略称： $CuPc$ ）等を用いることができる。

15 ホール輸送層112を形成するホール輸送材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称：TPD）の他、その誘導体である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-ア  
20 ミノ]-ビフェニル（略称： $\alpha$ -NPD）、あるいは4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミ

ノ]ートリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

発光層 1 1 3 は、本発明の有機金属錯体を含み、例えばホスト材料と共蒸着することにより形成される。ホスト材料としては公知の材料を用いることができ、4, 4'-ビス（N-カルバゾリル）-ビフェニル（略称：CBP）や、2, 2', 2''-（1, 3, 5-ベンゼントリーイル）-トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]（略称：TPBI）などが挙げられる。あるいはまた、発光層 1 1 3 は、本発明の有機金属錯体のみからなる層で形成してもよい。

10    ホールブロッキング層 1 1 4 を形成するホールブロッキング材料としては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-4-フェニルフェノラト-アルミニウム（略称：BALq）、1, 3-ビス[5-（p-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン（略称：OXD-7）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-5-（4-ビフェニリル）-1, 2, 4-トリアゾール（略称：TAZ）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-（4-エチルフェニル）-5-（4-ビフェニリル）-1, 2, 4-トリアゾール（略称：p-EtTAZ）、バソフェナントロリン（略称：BPhen）、バソキュプロイン（略称：BCP）等を用いることができる。

20    電子輸送層 1 1 5 を形成する場合の電子輸送材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Alq<sub>3</sub>）、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Almq<sub>3</sub>）、ビス（10-ヒドロキシ

ベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称:  $\text{BeBq}_2$ )、先に述べた  $\text{BA1q}$  など、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体が好適である。また、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称:  $\text{Zn}(\text{BOX})_2$ )、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称:  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ )などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:  $\text{PBD}$ )や、先に述べた  $\text{OXD-7}$ 、 $\text{TAZ}$ 、 $p\text{-EtTAZ}$ 、 $\text{BPhen}$ 、 $\text{BCP}$ なども電子輸送材料として用

10 いることができる。

以上により、本発明の有機金属錯体を含む発光層113と、低分子系材料からなるホール注入層111、ホール輸送層112、ホールブロッキング層114および電子輸送層115を有する電界発光素子を形成することができる。

15 なお、本実施の形態1においては、本発明の有機金属錯体から得られる発光を発光色とする電界発光素子である。

#### [実施の形態2]

本実施の形態2では、本発明の有機金属錯体を含む発光層と、高分子系材料からなるホール注入層を有し、これらを湿式プロセスにて形成する電界発

20 光素子の素子構成について図2を用いて説明する。

なお、基板200、第1の電極201、第2の電極203については、実施の形態1と同様の材料を用いて、同様にして形成することができるため説

明を省略する。

また、電界発光層 2 0 2 は、本実施の形態 2 ではホール注入層 2 1 1、発光層 2 1 2 を積層することにより形成される。

ホール注入層 2 1 1 を形成するホール注入材料としては、ポリスチレンス  
5 ルホン酸（略称：P S S）をドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称：P E D O T）や、テトラシアノキノジメタン（略称：T C N Q）などのアクセプタをドーブしたポリアニリン（略称：P A n i）やポリビニルカルバゾール（略称：P V K）などを用いることができる。

発光層 2 1 2 は、本発明の有機金属錯体をゲスト材料として含む。ホスト  
10 材料はバイポーラ性の材料であれば良いが、ホール輸送材料と電子輸送材料とを混合してバイポーラ性としても良い。例えば、ホール輸送性の高分子化合物（例えば P V K）と上述した電子輸送材料（例えば P B D）とを 7 : 3 のモル比で同一溶媒に溶かし、さらには本発明の有機金属錯体を適量（5 w t % 程度）添加した溶液を調製し、この溶液を湿式塗布することによって発  
15 光層 2 1 2 を得ることができる。

以上により、本発明の有機金属錯体を含む発光層 2 1 2 と、高分子系材料からなるホール注入層 2 1 1 を有し、これらを湿式プロセスにて形成する電界発光素子を得ることができる。

なお、本実施の形態 2 においては、本発明の有機金属錯体から得られる発  
20 光を発光色とする電界発光素子である。

### 〔実施の形態 3〕

本実施の形態 3 では、本発明の有機金属錯体と蛍光性化合物の二種類のゲ

スト材料を含む発光層と、低分子系材料からなるホール注入層、ホール輸送層、ホールブロッキング層および電子輸送層を有する電界発光素子の素子構成について図 3 を用いて説明する。

5      なお、基板 3 0 0、第 1 の電極 3 0 1、第 2 の電極 3 0 3、ホール注入層 3 1 1、ホール輸送層 3 1 2、ホールブロッキング層 3 1 4、電子輸送層 3 1 5 については、実施の形態 1 と同様の材料を用いて、同様にして形成することができるため説明を省略する。

10      また、電界発光層 3 0 2 は、本実施の形態 3 では、ホール注入層 3 1 1、ホール輸送層 3 1 2、発光層 3 1 3、ホールブロッキング層 3 1 4、電子輸送層 3 1 5 を積層することにより形成される。

本実施の形態の発光層 3 1 3 は、ホスト材料と、第一のゲスト材料である本発明の有機金属錯体と、第二のゲスト材料である蛍光性化合物と、からなる。ホスト材料としては、実施の形態 1 で述べた材料を用いればよい。

15      また、第二のゲスト材料としては公知の蛍光性化合物を用いることができ、具体的には、DCM 1、DCM 2、DCJT B、キナクリドン、N, N-ジメチルキナクリドン、ルブレン、ペリレン、DPT、C o-6、PMDFB、BTX、ABTX 等を用いることができる。

20      本実施の形態 3 においては、非特許文献 6 と同様、発光層 3 1 3 において第一のゲスト材料である本発明の有機金属錯体は増感作用を起こす物質として働き、第二のゲスト材料である蛍光性化合物の一重項励起状態の量を増幅する。したがって、本実施の形態 3 の電界発光素子は、蛍光性化合物から得られる発光を発光色とする発光素子であり、なおかつ、その発光効率を従来

の蛍光性化合物を用いた電界発光素子に比べて向上させることができる。

### [実施例]

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。ただし、  
本発明は多くの異なる様態で実施することが可能であり、本発明の趣旨及び  
5 その範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは  
当事者であれば容易に理解される。したがって、本発明は本実施の形態の記  
載内容に限定して解釈されるものではない。

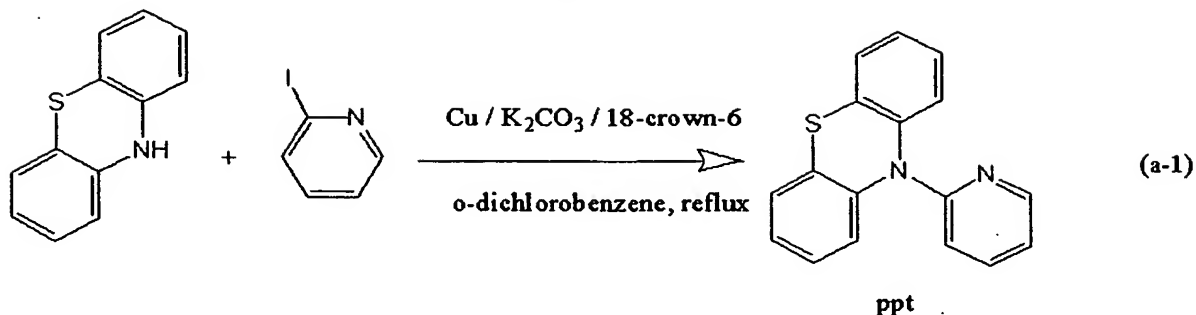
### (合成例 1)

本合成例では、上記構造式 (13) で表される本発明の有機金属錯体 (略  
10 称:  $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$ ) の合成法を例示する。

### [ステップ 1: 配位子 (ppt) の合成]

まず、o-ジクロロベンゼン・20 ml を溶媒として、フェノチアジン (東  
京化成工業社製) を 2.35 g (11.8 mmol)、2-ヨードピリジン (東  
京化成工業社製) を 3.63 g (17.7 mmol)、炭酸カリウムを 6.5  
15 5 g、銅粉末を 1.5 g、18-クラウン-6-エーテルを 0.31 g 混合  
し、窒素雰囲気中で 16 時間還流した。その後、銅および無機塩を除去し、  
トルエン溶媒にてカラム精製を行うことにより、配位子 ppt (10-(2-  
ピリジル)フェノチアジン) を得た (乳白色粉末、収率 70%)。合成スキ  
ームの概要を下記 (a-1) に示す。

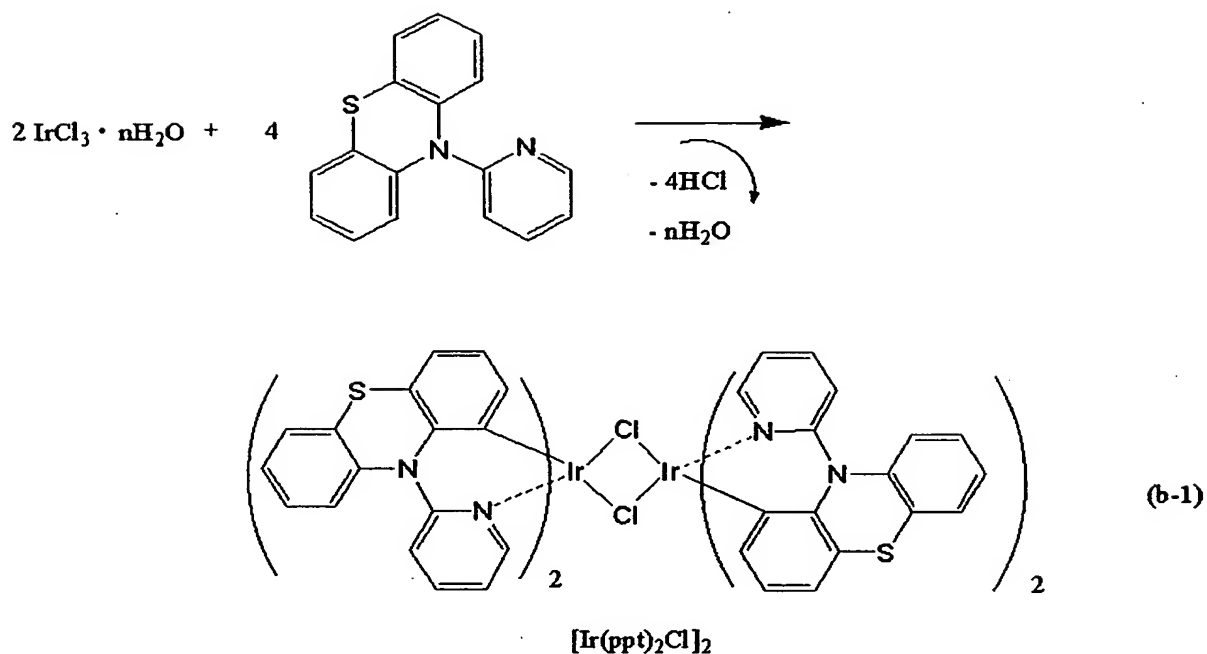




なお、得られた乳白色粉末のIR吸収スペクトルを測定したところ、フェノチアジンに由来するN-H伸縮振動 ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ) が消失しており、反応が進行していることを示唆している。

#### 5 [ステップ2：複核錯体 $[\text{Ir}(\text{ppt})_2\text{Cl}]_2$ の合成]

次に、2-エトキシエタノール30mlと水10mlとの混合液を溶媒として、上記で得たpptを1.19g (4.3mmol)、塩化イリジウム ( $\text{IrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (キシダ化学社製) を0.50g (1.7mmol) 混合し、窒素雰囲気下にて18時間還流することにより、複核錯体  $[\text{Ir}(\text{ppt})_2\text{Cl}]_2$  を得た (黄色粉末、収率70%)。合成スキームの概要を下記 (b-1) に示す。



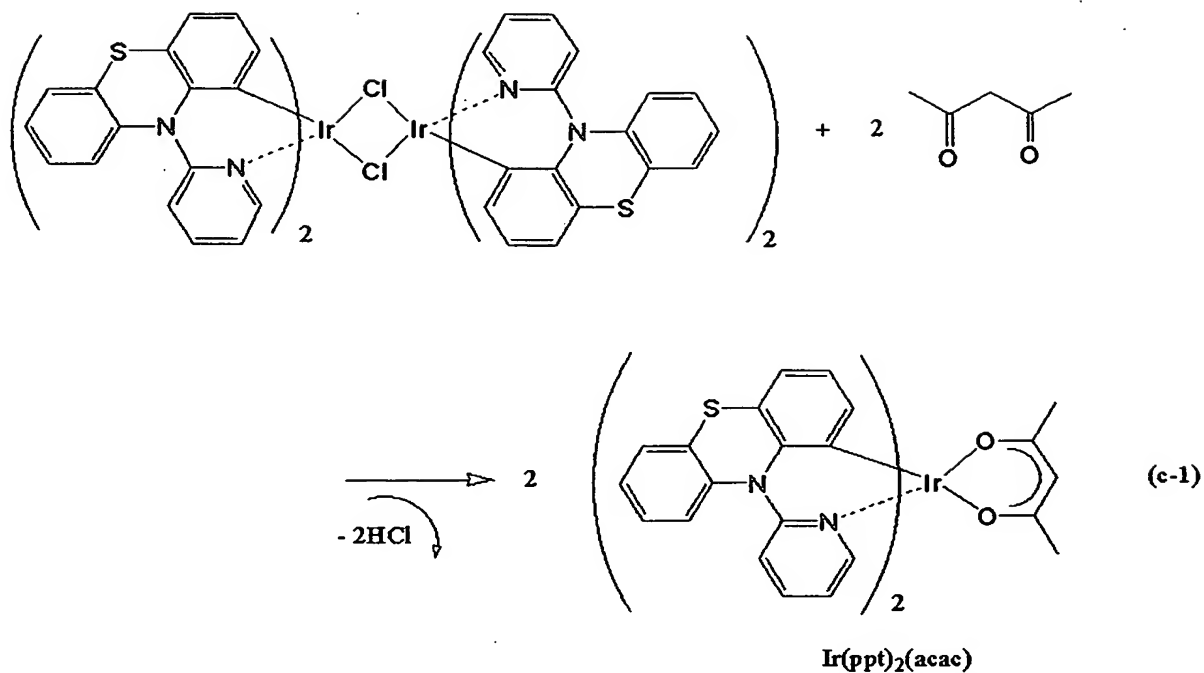
[ステップ3：本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  の合成]

さらに、2-エトキシエタノール30mlを溶媒として、上記で得られた

5  $[\text{Ir}(\text{ppt})_2\text{Cl}]_2$ を0.78g(0.50mmol)、アセチルアセトン

を0.15ml(1.5mmol)、炭酸ナトリウムを0.53g混合し、窒素雰囲気下にて18時間還流した。得られた黄色粉末を、ジクロロメタンを溶媒としてカラム精製することにより、本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  を得た(黄色粉末、収率60%)。合成スキームの概要

10 を下記(c-1)に示す。



なお、得られた黄色粉末の質量分析（ESI-MS）を行ったところ、 $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$ （組成式： $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{IrN}_4\text{O}_2\text{S}_2$ 、分子量：842）の分子量前後である $m/z$  840, 841, 842, 843, 844  
 5 に同位体イオンが観測された。また、 $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$ のNa  
 付加体として、 $m/z$  863, 864, 865, 866, 867に同様の同  
 位体イオンが観測された。これら同位体ピークのイオン強度のパターンは、  
 理論計算の結果と同様であった。したがって、上記構造式（13）で示した  
 本発明の有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$ が得られていると考え  
 10 られる。

また、 $^1\text{H-NMR}$ （ $\text{DMSO}-d_6$ ）の測定結果は以下の通りであった。

$\delta/\text{ppm} = 8.29$  (d, 2H)、7.69 (t, 2H)、7.46 (t, 2H)、7.16 (d, 2H)、7.08 (t, 2H)、7.00 (t, 2H)、  
 6.90 (t, 2H)、6.71 (d, 4H)、6.62 (d, 2H)、6.4

6 (d, 2H)、5.74 (s, 1H)、1.93 (s, 6H)。

また、得られた本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  の分解温度  $T_d$  を  $\text{TG-DTA}$  により測定したところ、 $T_d = 337^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を示すことがわかった。また、収率も上記の通り良好であり、コ

5 スト的にも優れている。

次に、 $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  のジクロロエタン中における吸収スペクトルを図6に示す。なお、図6では、配位子  $\text{ppt}$  の吸収スペクトルも合わせて記載した。配位子  $\text{ppt}$  は  $280\text{ nm}$  および  $300\text{ nm}$  付近に吸収ピークを有している。一方、本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  は、(1)  $300\text{ nm}$ 、(2)  $350\text{ nm}$ 、(3)  $380\text{ nm}$ 、(4)  $425\text{ nm}$  付近の4箇所

10 に吸収ピークを有している。

吸収ピーク(1)は、配位子  $\text{ppt}$  の吸収とほぼ一致しており、配位子に起因する一重項  $\pi-\pi^*$  遷移である。また、(2)、(3)、(4)の吸収ピークは、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収であり、一重項  $\text{MLCT}$  遷移、三重項  $\pi-\pi^*$  遷移、三重項  $\text{MLCT}$  遷移などに対応すると類推される。特に、(4)の吸収ピークは可視領域においてブロードな裾を引いており、三重項  $\text{MLCT}$  遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることがわかった。

15

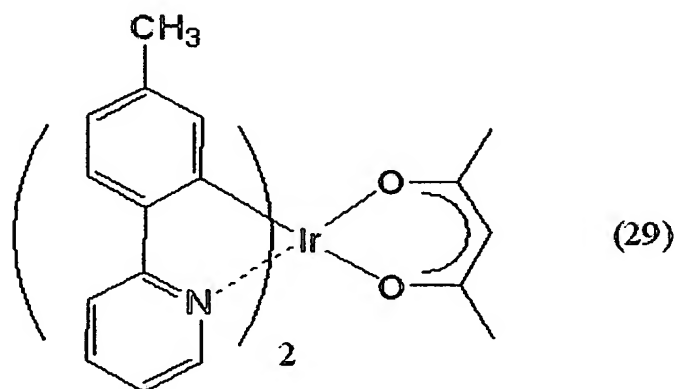
また、 $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  粉末の発光スペクトル(フォトルミネッセンス)を図7に示す。励起光は  $365\text{ nm}$  とした。図7に示す通り、常温で、 $520\text{ nm}$  に発光ピークを有する緑色発光を示した。図6の吸収ス

20

ペクトルを考慮すると、燐光発光であると考えられる。

[比較例 1]

下記構造式 (29) で表される従来のイリジウム錯体 (略称:  $\text{Ir}(\text{tpy})_2(\text{acac})$ ) を合成し、分解温度  $T_d$  を TGA-DTA により測定したところ、 $T_d = 298^\circ\text{C}$  であった。



一方、合成例 1 で述べた本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppt})_2(\text{acac})$  の  $T_d$  は  $337^\circ\text{C}$  であるため、従来のイリジウム錯体  $\text{Ir}(\text{tpy})_2(\text{acac})$  の方が  $40^\circ\text{C}$  近く  $T_d$  が低い結果となった。したがって、本発明の有機金属錯体は耐熱性にも優れていることがわかった。

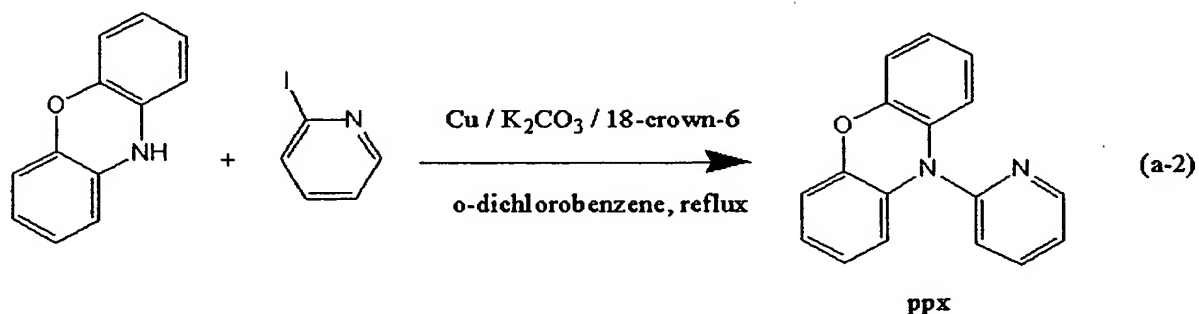
(合成例 2)

本合成例では、上記構造式 (17) で表される本発明の有機金属錯体 (略称:  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$ ) の合成法を例示する。

[ステップ 1: 配位子 (ppx) の合成]

まず、オルトジクロロベンゼン・20 ml を溶媒として、フェノキサジン  
を 1.73 g、2-ヨードピリジン を 2.90 g、炭酸カリウム を 5.24  
g、銅粉末 を 1.2 g、18-クラウン-6-エーテル を 0.25 g 混合し、  
窒素雰囲気下にて 8 時間還流した。その後、銅および無機塩を除去し、ジク

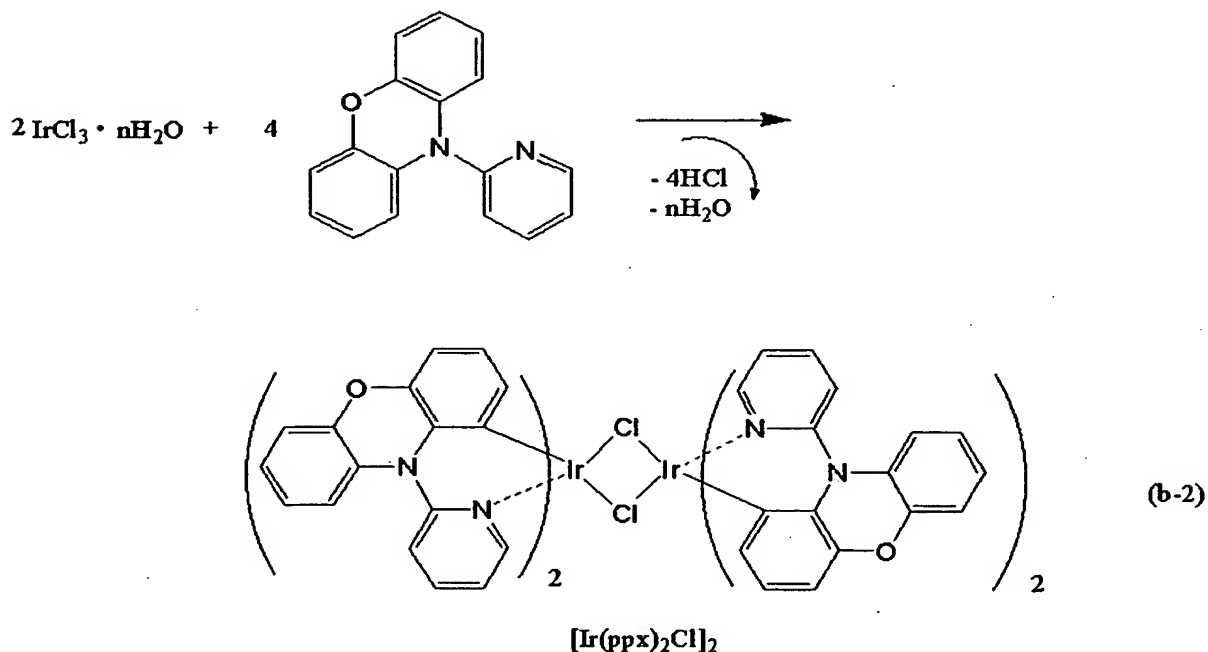
ロロメタン溶媒にてカラム精製を行うことにより、配位子 p p x (1-(2-ピリジル)フェノキサジン)を得た(白色粉末、収率91%)。合成スキームの概要を下記(a-2)に示す。



5 [ステップ2：複核錯体  $[\text{Ir}(\text{ppx})_2\text{Cl}]_2$  の合成]

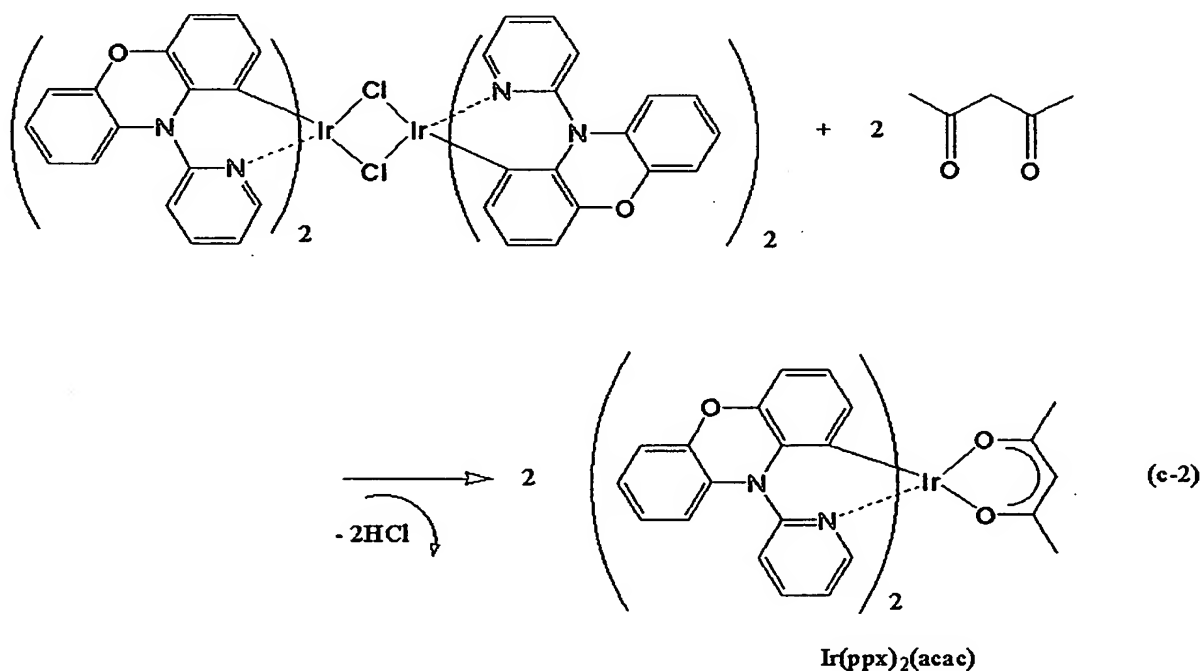
次に、2-エトキシエタノール30mlと水10mlとの混合液を溶媒として、上記で得た p p x を 2.18 g、塩化イリジウム ( $\text{IrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を 1.00 g 混合し、窒素雰囲気下で14時間還流することにより、複核錯体  $[\text{Ir}(\text{ppx})_2\text{Cl}]_2$  を得た(黄色粉末、収率96%)。

10 合成スキームの概要を下記(b-2)に示す。



[ステップ3：本発明の有機金属錯体 ( $[\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})]$ ) の合成]

さらに、2-エトキシエタノール30mlを溶媒として、上記で得られた  $[\text{Ir}(\text{ppx})_2\text{Cl}]_2$  を1.00g、アセチルアセトン ( $\text{Hacac}$ ) を0.21ml、炭酸ナトリウムを0.71g混合し、窒素雰囲気下にて14時間還流した。得られた固体を、水、エタノール、エーテル溶媒にて洗浄することにより、本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  を得た(黄色粉末、収率87%)。合成スキームの概要を下記(c-2)に示す。



- 10 また、得られた本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  の分解温度  $T_d$  をTG-DTAにより測定したところ、 $T_d = 345^\circ\text{C}$ であり、比較例1の  $\text{Ir}(\text{tpy})_2(\text{acac})$  ( $T_d = 298^\circ\text{C}$ ) に比べ、良好な耐熱性を示すことがわかった。また、収率も上記の通り良好であり、コスト的にも優れている。

また、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ) の測定結果は以下の通りであった。

$\delta / \text{ppm} = 7.78$  (d, 2H)、 $7.69$  (t, 2H)、 $7.31$  (d, 2H)、 $7.20$  (m, 6H)、 $7.01$  (d, 2H)、 $6.79$  (t, 2H)、 $6.50$  (d, 2H)、 $6.39$  (t, 2H)、 $5.61$  (d, 2H)、 $4.95$  (s, 1H)、 $1.62$  (s, 6H)。

次に、 $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル (フォトルミネッセンス) を図 8 に示す。本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  は  $256\text{ nm}$ 、 $314\text{ nm}$ 、 $348\text{ nm}$  および  $410\text{ nm}$  に吸収ピークを有しており、合成例 1 と同様の、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収スペクトルを呈していた。また、発光スペクトルは  $524\text{ nm}$  にピークを有しており、緑色発光であった。

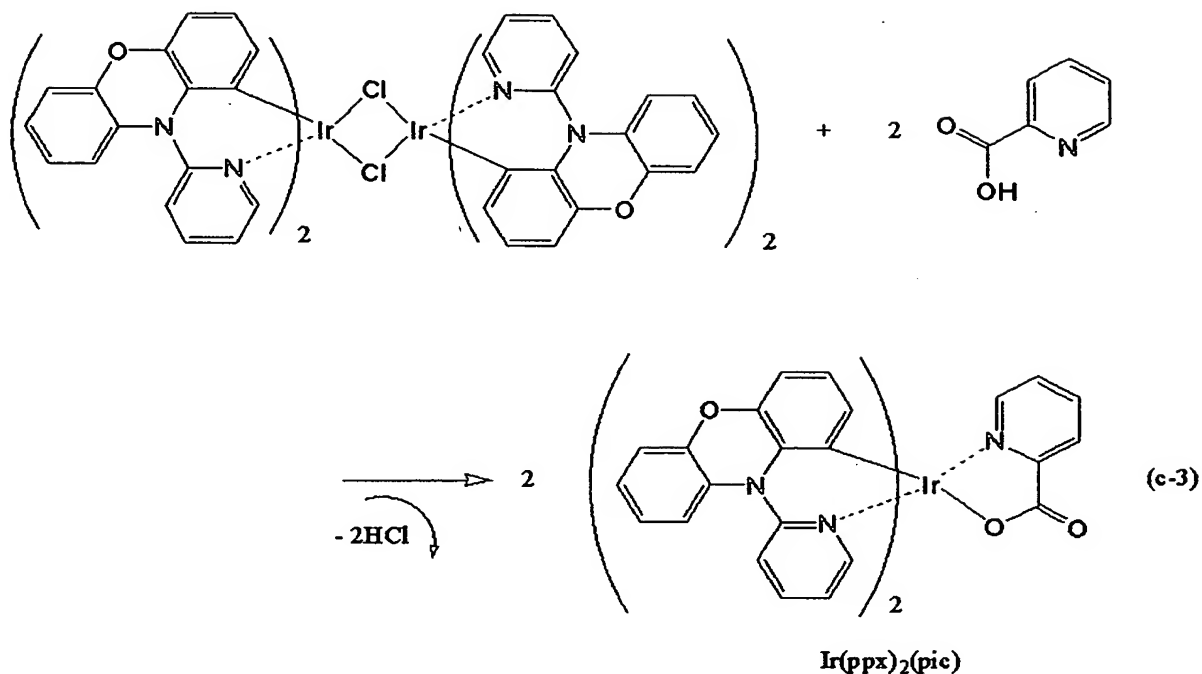
### (合成例 3)

本合成例では、上記構造式 (18) で表される本発明の有機金属錯体 (略称:  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{pic})$ ) の合成法を例示する。原料としては、上述した合成例 2 のステップ 2 で得られる複核錯体  $[\text{Ir}(\text{ppx})_2\text{Cl}]_2$  を用いた。

まず、2-エトキシエタノール  $30\text{ ml}$  を溶媒として、 $[\text{Ir}(\text{ppx})_2\text{Cl}]_2$  を  $1.00\text{ g}$ 、ピコリン酸 (pic) を  $0.25\text{ g}$ 、炭酸ナトリウムを  $0.71\text{ g}$  混合し、窒素雰囲気下にて  $14$  時間還流した。次に、得られた固体を、水、エタノール、エーテル溶媒にて洗浄することにより、本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{pic})$  を得た (黄色粉末、収率  $72\%$ )。



合成スキームの概要を下記 (c-3) に示す。



また、得られた本発明の有機金属錯体  $\text{Ir(ppx)}_2(\text{pic})$  の分解温度  $T_d$  を TG-DTA により測定したところ、 $T_d = 396^\circ\text{C}$  であり、比較例 1 の  $\text{Ir(tpy)}_2(\text{acac})$  ( $T_d = 298^\circ\text{C}$ ) に比べ、良好な耐熱性を示すことがわかった。また、収率も上記の通り良好であり、コスト的にも優れている。

また、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ) の測定結果は以下の通りであった。

$\delta / \text{ppm} = 8.57$  (d, 1H)、 $8.00$  (t, 1H)、 $7.89$  (d, 2H)、 $7.75$  (d, 1H)、 $7.63$  (d, 2H)、 $7.33$  (m, 2H)、 $7.24$  (m, 5H)、 $7.11$  (m, 2H)、 $7.00$  (t, 1H)、 $6.81$  (t, 1H)、 $6.64$  (m, 4H)、 $6.45$  (t, 1H)、 $6.22$  (d, 1H)、 $5.86$  (d, 1H)、 $5.49$  (d, 1H)。

次に、 $\text{Ir(ppx)}_2(\text{pic})$  のジクロロメタン中における吸収スペ

クトルおよび発光スペクトル（フォトルミネッセンス）を図9に示す。本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{pic})$  は 226 nm、314 nm、338 nm および 396 nm に吸収ピークを有しており、合成例1と同様、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収スペクトルを呈  
5 していた。また、発光スペクトルは 551 nm にピークを有しており、黄緑色発光であった。

#### [実施例1]

本実施例では、合成例2で得られた上記構造式(17)で表される本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  を発光体として用いた電界  
10 発光素子を、具体的に例示する。素子構造としては図1に示す構造を適用し、成膜法としては真空蒸着法を用いた。なお、本実施例では、第1の電極101を陽極、第2の電極103を陰極としている。

まず、第1の電極101としてインジウム錫酸化物(ITO)が110 nm 成膜された基板100を用いる。第1の電極101の大きさは2 mm 角と  
15 した。この第1の電極101上にホール注入層111としてCuPcを20 nm 成膜し、次いでホール輸送層112として $\alpha$ -NPDを30 nm 成膜した。

さらに、CBPと  $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  とを共蒸着することにより、ホール輸送層112の上に発光層113を30 nm 成膜した。なお、こ  
20 の時、 $\text{Ir}(\text{ppx})_2(\text{acac})$  が発光層113中に約8 wt % 含まれるように蒸着レートを調整した。

次に、ホールブロッキング層114としてBCPを10 nm、電子輸送層

115としてAlq<sub>3</sub>を20nm、順次成膜した。以上が電界発光層102に相当する。最後に、フッ化カルシウムを2nm、アルミニウムを100nm成膜することで、第2の電極103とした。

図10に、本実施例の素子特性を示す。図10(a)は輝度－電圧特性、図10(b)は輝度－電流密度特性、図10(c)は電流効率－輝度特性である。この素子は、7.0Vの電圧を印加することにより0.694mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流が流れ、118cd/m<sup>2</sup>の輝度で発光した。また、この時の電流効率は17.0cd/Aであり、外部量子効率は約5.5%であった。したがって、一重項励起状態からの発光（蛍光）を利用した電界発光素子を優に上回る高効率が得られた。これは、本発明の電界発光素子が三重項励起状態からの発光（燐光）を示しているためと考えられる。

図11に、本実施例の電界発光素子の発光スペクトルを示す。図11に示すとおり、約520nmにピークを有する緑色発光であった。これは、図8に示した溶液中のIr(ppx)<sub>2</sub>(acac)の発光スペクトルとほぼ一致しており、本実施例においてIr(ppx)<sub>2</sub>(acac)が発光していることを示唆している。なお、CIE色度座標は、(x, y) = (0.27, 0.60)であった。

#### [実施例2]

本実施例では、画素部に本発明の電界発光素子を有する発光装置について図4を用いて説明する。なお、図4(A)は、発光装置を示す上面図、図4(B)は図4(A)をA-A'で切断した断面図である。点線で示された401はソース側駆動回路、402は画素部、403はゲート側駆動回路であ

る。また、404は封止基板、405はシール剤であり、シール剤405で囲まれた内側は、空間407になっている。

なお、引き回し配線408はソース側駆動回路401及びゲート側駆動回路403に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC（フレキシブルプリントサーキット）409からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基盤（PWB）が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

次に、断面構造について図4（B）を用いて説明する。基板410上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路401と、画素部402が示されている。

なお、ソース側駆動回路401はnチャネル型TF T 423とpチャネル型TF T 424とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路を形成するTF Tは、公知のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

また、画素部402はスイッチング用TF T 411と、電流制御用TF T 412とそのドレインに電氣的に接続された第1の電極413とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極413の端部を覆って絶縁物4

1 4 が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

また、カバレッジを良好なものとするため、絶縁物 4 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 4 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 4 1 4 の上端部のみに曲率半径 ( $0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ ) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 4 1 4 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

10 第 1 の電極 4 1 3 上には、電界発光層 4 1 6、および第 2 の電極 4 1 7 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 4 1 3 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO (インジウムスズ酸化物) 膜、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) 膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

また、電界発光層 4 1 6 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、またはインクジェット法によって形成される。電界発光層 4 1 6 には、本発明の有機金属錯体をその一部に用いることとし、その他、組み合わせて用いることのできる材料としては、低分子系材料であっても高分子系材料であっても良い。また、

電界発光層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

さらに、電界発光層 4 1 6 上に形成される第 2 の電極（陰極） 4 1 7 に用  
5 いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金MgAg、MgIn、AlLi、CaF<sub>2</sub>、またはCaN）を用いればよい。なお、電界発光層 4 1 6 で生じた光が第 2 の電極 4 1 7 を透過させる場合には、第 2 の電極（陰極） 4 1 7 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO（酸化インジウム酸化スズ合金）、酸化インジ  
10 ウム酸化亜鉛合金（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZnO）、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

さらにシール剤 4 0 5 で封止基板 4 0 4 を素子基板 4 1 0 と貼り合わせる  
ことにより、基板 4 1 0、封止基板 4 0 4、およびシール剤 4 0 5 で囲まれた空間 4 0 7 に電界発光素子 4 1 8 が備えられた構造になっている。なお、  
15 空間 4 0 7 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール剤 4 0 5 で充填される構成も含むものとする。

なお、シール剤 4 0 5 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板 4 0 4 に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、  
20 FRP (Fiberglass-Reinforced Plastics)、PVF (ポリビニルフロライド)、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

以上のようにして、本発明の電界発光素子を有する発光装置を得ることができる。

### [実施例 3]

本実施例では、本発明の電界発光素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。

本発明の電界発光素子を有する発光装置を用いて作製された電気器具として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、  
10 携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはデジタルバーサタイルディスク（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。これらの電気器具の具体例を図 5 に示す。

15 図 5（A）は表示装置であり、筐体 5101、支持台 5102、表示部 5103、スピーカー部 5104、ビデオ入力端子 5105 等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部 5103 に用いることにより作製される。なお、表示装置は、パソコン用、TV 放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

20 図 5（B）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体 5201、筐体 5202、表示部 5203、キーボード 5204、外部接続ポート 5205、ポインティングマウス 5206 等を含む。本発明の電界発光素子を有す

る発光装置をその表示部 5 2 0 3 に用いることにより作製される。

図 5 (C) はモバイルコンピュータであり、本体 5 3 0 1、表示部 5 3 0 2、スイッチ 5 3 0 3、操作キー 5 3 0 4、赤外線ポート 5 3 0 5 等を含む。  
本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部 5 3 0 2 に用いること  
5 により作製される。

図 5 (D) は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置（具体的には DVD 再生装置）であり、本体 5 4 0 1、筐体 5 4 0 2、表示部 A 5 4 0 3、表示部 B 5 4 0 4、記録媒体（DVD 等）読み込み部 5 4 0 5、操作キー 5 4 0 6、スピーカ一部 5 4 0 7 等を含む。表示部 A 5 4 0 3 は主として画像情報  
10 を表示し、表示部 B 5 4 0 4 は主として文字情報を表示するが、本発明の電界発光素子を有する発光装置をこれら表示部 A、B 5 4 0 3、5 4 0 4 に用いることにより作製される。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

図 5 (E) はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）で  
15 あり、本体 5 5 0 1、表示部 5 5 0 2、アーム部 5 5 0 3 を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部 5 5 0 2 に用いることにより作製される。

図 5 (F) はビデオカメラであり、本体 5 6 0 1、表示部 5 6 0 2、筐体 5 6 0 3、外部接続ポート 5 6 0 4、リモコン受信部 5 6 0 5、受像部 5 6 0 6、バッテリー 5 6 0 7、音声入力部 5 6 0 8、操作キー 5 6 0 9、接眼部 5 6 1 0 等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部  
20 5 6 0 2 に用いることにより作製される。



ここで、図 5 (G) は携帯電話であり、本体 5 7 0 1、筐体 5 7 0 2、表示部 5 7 0 3、音声入力部 5 7 0 4、音声出力部 5 7 0 5、操作キー 5 7 0 6、外部接続ポート 5 7 0 7、アンテナ 5 7 0 8 等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部 5 7 0 3 に用いることにより作製される。なお、表示部 5 7 0 3 は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電力を抑えることができる。

以上の様に、本発明の電界発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電気器具に適用することが可能である。

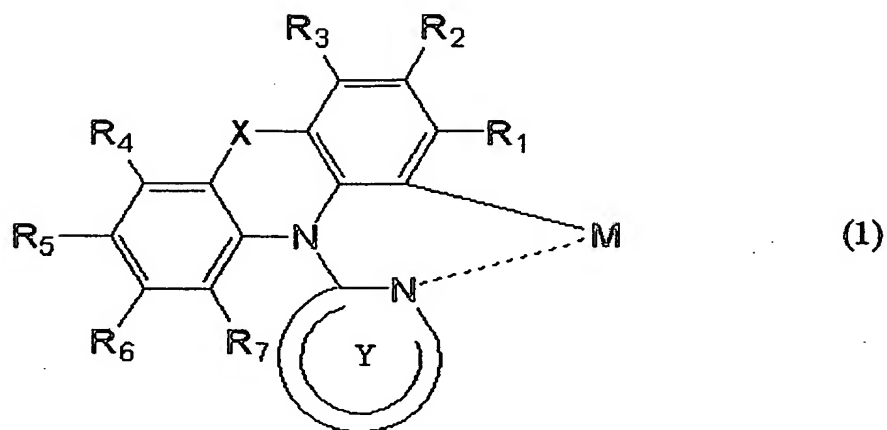
## 10 産業上の利用可能性

本発明によって、合成の容易な配位子を用いて収率良く得られる新規な有機金属錯体を提供することができる。また特に、耐熱性に優れた新規な有機金属錯体を提供することができる。

また、前記有機金属錯体を用いて電界発光素子を作製することにより、発光効率の高い電界発光素子を提供することができる。さらには前記電界発光素子を用いて発光装置を作製することにより、消費電力の低い発光装置を提供することができる。

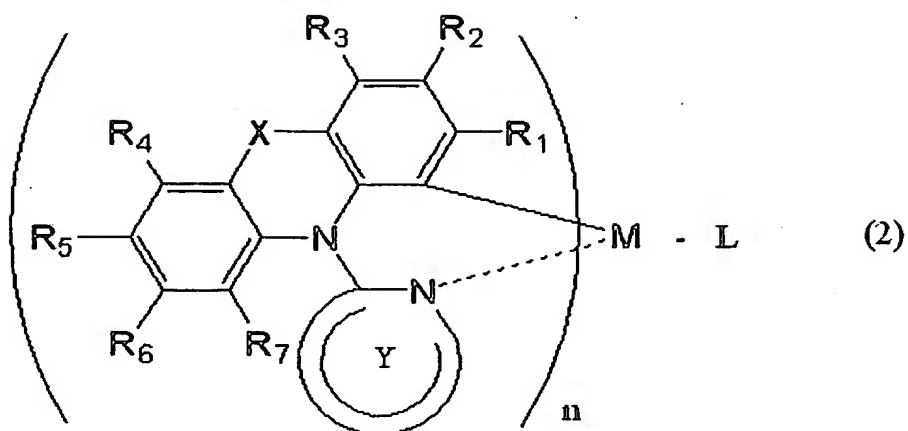
## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される構造を有する有機金属錯体を含む発光材料。



(R1～R7はそれぞれ、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、またはビニル基、またはアリール基、または複素環残基、のいずれかを表す。またXは、酸素原子または硫黄原子を表す。またYは、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環残基を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表す。)

2. 下記一般式(2)で表される構造を有する有機金属錯体を含む発光材料



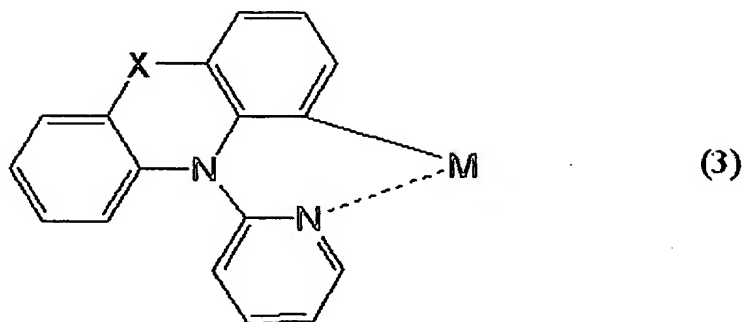
(R 1 ~ R 7 はそれぞれ水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、またはビニル基、またはアリール基、または複素環残基、のいずれかを表す。また X は、酸素原子または硫黄原子を表す。また Y は、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環残基を表す。また M は、第 9 族原子または第 10 族原子を表し、前記 M が第 9 族原子の場合は  $n = 2$ 、第 10 族原子の場合は  $n = 1$  となる。また L は、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはカルボキシ基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

3. 前記 Y が 5 員環または 6 員環からなる複素環残基であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の発光材料。

4. 前記 Y が 2-ピリジル基であることを特徴とする請求項 1 または請求項

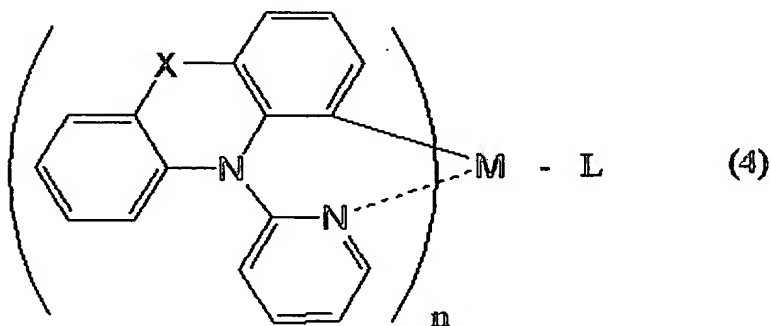
2に記載の発光材料。

5. 下記一般式(3)で表される構造を有する有機金属錯体を含む発光材料。



(Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表す。)

6. 下記一般式(4)で表される構造を有する有機金属錯体を含む発光材料。



(Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表し、前記Mが第9族原子の場合は $n = 2$ 、第10族原子の場合は $n = 1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座

キレート配位子、のいずれかを表す。)

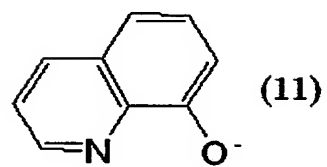
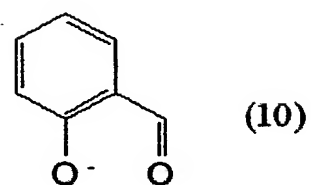
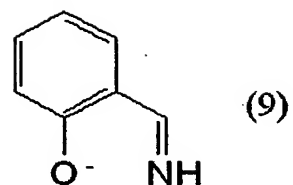
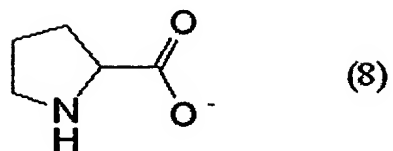
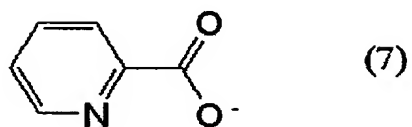
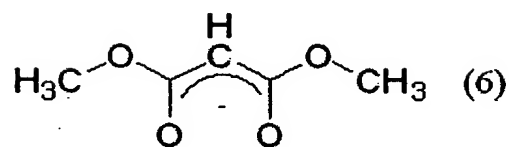
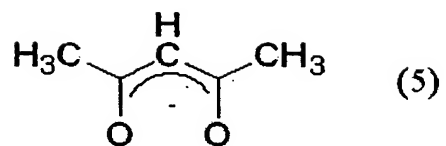
7. 前記 M がイリジウムまたは白金であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

8. 前記 M がイリジウムまたは白金であることを特徴とする請求項 2 に記載の発光材料。

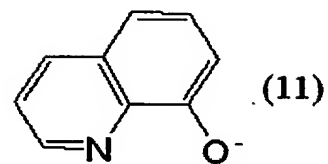
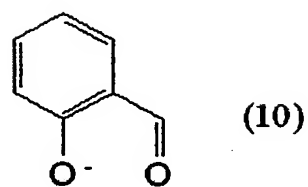
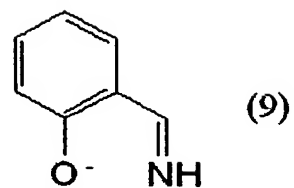
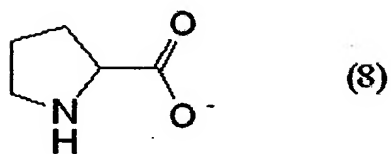
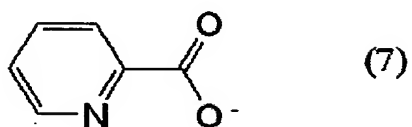
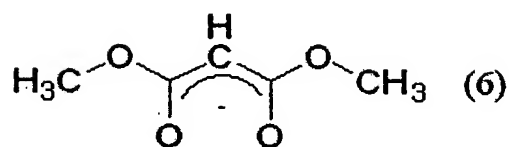
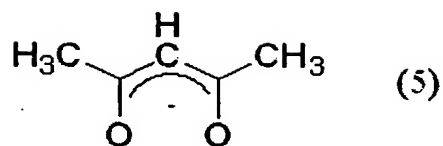
9. 前記 M がイリジウムまたは白金であることを特徴とする請求項 5 に記載の発光材料。

10. 前記 M がイリジウムまたは白金であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光材料。

11. 前記 L は、下記構造式 (5) 乃至 (11) に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかであることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光材料。

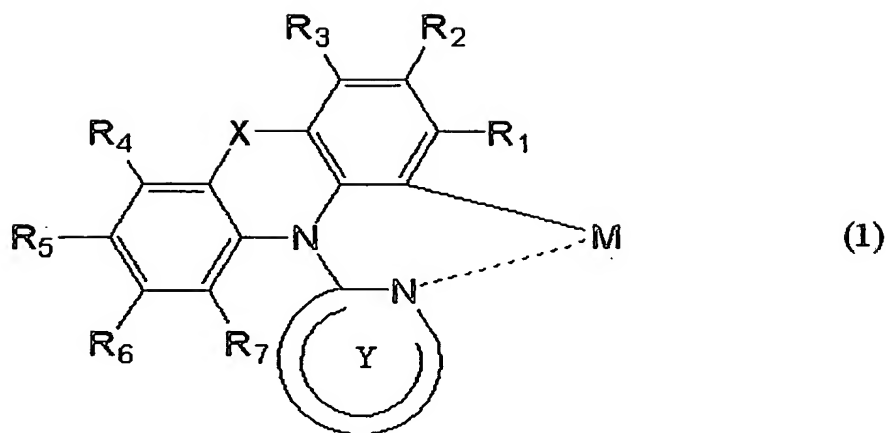


12. 前記Lは、上記構造式(5)乃至(11)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかであることを特徴とする請求項6に記載の有機発光材料。



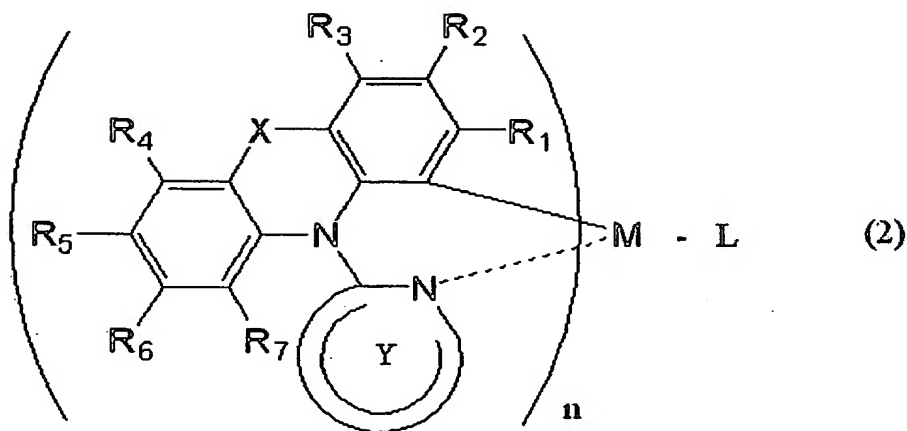
1 3. 請求項 1、2、5、6 のいずれか一項に記載の発光材料を用いた電界発光素子を有する電子機器。

1 4. 下記一般式 (1) で表される構造を有する有機金属錯体を含む発光材料。



(R 1とR 2、R 2とR 3、R 4とR 5、R 5とR 6はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成している。またXは、酸素原子または硫黄原子を表す。またYは、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環残基を表す。またMは、第9族原子または第10族原子を表す。)

15. 下記一般式(2)で表される構造を有する有機金属錯体を含む発光材料



(R 1とR 2、R 2とR 3、R 4とR 5、R 5とR 6はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成している。またXは、酸素原子または硫黄原子を表す。またYは、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環残基を表す。またMは、



第 9 族原子または第 10 族原子を表し、前記 M が第 9 族原子の場合は  $n = 2$ 、第 10 族原子の場合は  $n = 1$  となる。また L は、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

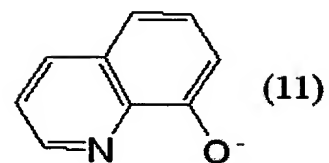
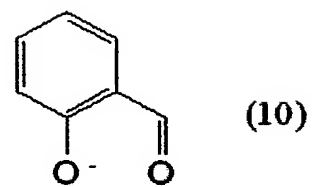
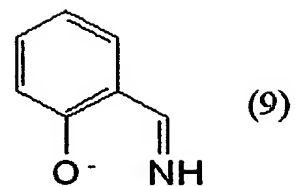
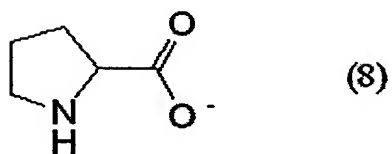
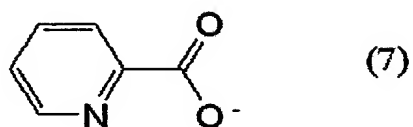
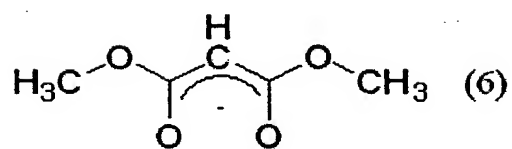
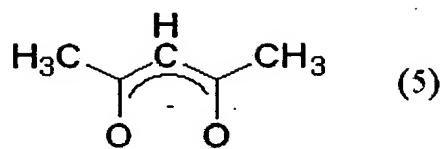
16. 前記 Y が 5 員環または 6 員環からなる複素環残基であることを特徴とする請求項 14 または請求項 15 に記載の発光材料。

17. 前記 Y が 2-ピリジル基であることを特徴とする請求項 14 または請求項 15 に記載の発光材料。

18. 前記 M がイリジウム原子または白金原子であることを特徴とする請求項 14 に記載の発光材料。

19. 前記 M がイリジウム原子または白金原子であることを特徴とする請求項 15 に記載の発光材料。

20. 前記 L は、下記構造式 (5) 乃至 (11) に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかであることを特徴とする請求項 15 に記載の有機発光材料。



21. 請求項14又は請求項15に記載の発光材料を用いた電界発光素子を有する電子機器。

## 要約書

本発明では、合成の容易な配位子を用いて収率良く得られる新規な有機金属錯体を提供することを課題とする。特に、耐熱性に優れた有機金属錯体を提供することを課題とする。また、前記有機金属錯体を用いて電界発光素子を作製することにより、発光効率の高い電界発光素子を提供することを課題とする。このため、一般式(1)で表される有機金属錯体を合成する。また、これを電界発光素子に適用する。